BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER AUFSPALTUNG DES CUMARONS UND EINIGER SEINER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

BRUNO KAHLERT

APOTHEKER

AUS BRAUNSCHWEIG.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1902.

Referent: Herr Professor Dr. **Stoermer.**

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

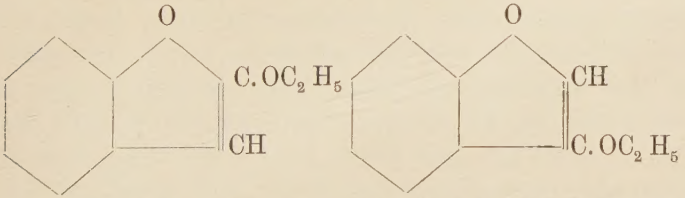
https://archive.org/details/IA41549205_0046

Einleitung.

Vor einigen Jahren versuchten R. Stoermer und O. Richter[1] die Aufspaltung des Chlor- resp. Bromcumarons durch alkoholisches Kali; es konnte eine Einwirkung festgestellt und aus den Spaltungsprodukten die o-Oxyphenylessigsäure isoliert werden, obgleich nach früheren Angaben von Kraemer und Spilker[2] die genannten Halogenderivate der Einwirkung von alkoholischem Kali widerstehen sollten. Später wurde das 1- und 2-Chlorcumaron eingehend von K. P. Graelert[3] untersucht; als Spaltungsprodukt trat neben der o-Oxyphenylessigsäure, das Lakton, sowie die äthylierte Säure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

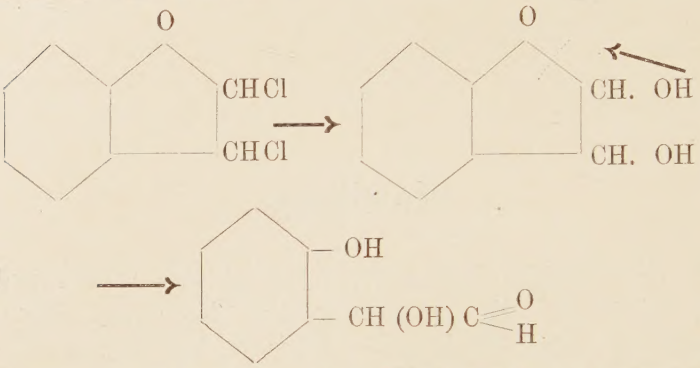
auf, ferner wurden aus dem alkaliunlöslichen Teile zwei Äther folgender Konstitution isoliert.



Schliesslich erhielt Graelert bei der Einwirkung von Natriumacetat auf das Cumarondichlorid den o-Oxymandel-

[1] O. Richter, Dissertat. Rostock 1898.
[2] B. 28, 80 (1895).
[3] K. P. Graelert, Dissertat. Rostock 1900.

säurealdehyd, welchen man sich auf folgende Weise entstanden denken kann:

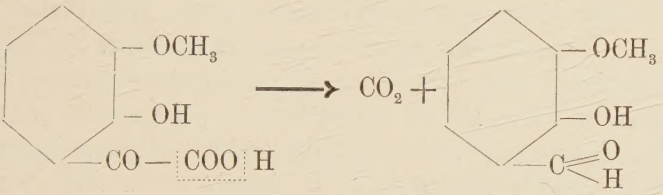


Im Anschlusse an diese Arbeiten ist auch versucht worden, reines Cumaron durch alkoholisches Kali aufzuspalten, wobei ein alkalilöslicher, phenolartiger, und ein alkaliunlöslicher Teil entstand, doch hat Graelert die erhaltenen Produkte nicht weiter isoliert. Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Stoermer diese Versuche wieder aufgenommen, die nunmehr, wie vorausgeschickt sein mag, zum Ziele geführt haben; ferner war es von Interesse, das Verhalten des Bromcumarons gegen Natriumalkoholat zu studieren, um Vergleiche mit dem Chlorcumaron anstellen zu können.

Ehe ich nun weiter auf die theoretische Entwicklung dieser Arbeit eingehe, bedarf es einer kurzen Besprechung der Wirkung des alkoholischen Kalis, welche vornehmlich in zwei Richtungen erfolgen kann. Erstens vermag das Alkoholat nur als starkes Alkali zu wirken und durch seine Gegenwart Reaktionen zu begünstigen, ohne dass dabei das Reagenz eine wesentliche Rolle spielt. Zweitens sind verschiedene Reaktionen bekannt, bei welchen das alkoholische Kali eine Zersetzung erleidet und durch Wasserstoffentwicklung reduzierend wirkt. So gelang es z. B. Bouvault[1] durch Einwirkung von alkoholischem

[1] Bull. de la soc. chim. [3] 19, 75.

KOH auf Vanilloylcarbonsäure zum Vanillin zu gelangen, eine Reaktion, die einfach unter Abspaltung von Kohlensäure verläuft.



Ferner werden Phenoläther teilweise in das zugehörige Phenol übergeführt; aus dem Veratrol konnte Bouvault allerdings nur eine Methylgruppe eliminieren, sodass das entstehende Guajakol gegen alkoholisches Kali beständig wäre, auch sollen Anisol und Phenetol nach Angaben dieses Forschers bei 170° nicht in Phenol übergeführt werden. Durch einige Versuche habe ich nun nachgewiesen, dass das Eintreten der Reaktion lediglich von der Temperatur abhängig ist; aus obigen Phenoläthern konnte bei ca. 200° im Rohr eine Ausbeute von 20 % Phenol leicht erreicht werden.

Über die Zersetzung des alkoholischen Kalis haben zuerst Dumas und Stas[1] Betrachtungen angestellt. Beim mässigen Erwärmen von Krystallalkohol enthaltendem Kaliumäthylat und Ätzkalk bei Luftabschluss trat eine reichliche Entwicklung von reinem Wasserstoff auf, ohne Schwärzung oder Schmelzung des Kolbeninhalts; dieser lieferte, mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, keinen Alkohol, sondern nur Essigsäure. Dumas und Stas erklärten diese Reaktion mit Hilfe der chemischen Typentheorie; später hat A. Geuther[2] ebenfalls die Bildung von Essigsäure aus Natriumalkoholat beobachtet und folgende Formel dafür aufgestellt:

$$C_2H_5ONa + 2\,NaOH = CH_3COONa + Na_2O + 4\,H.$$

[1] Annal. 35, 132.
[2] Annal. 202, 293.

Eingehende Untersuchungen über das Verhalten von Methylaten, Äthylaten und i-Amylaten, namentlich über den Einfluss der Temperatur, liegen von Hemmelmayr[1] vor, eine befriedigende Erklärung dieser Reaktionen ist erst in neuester Zeit von Nef gegeben worden. In seiner Abhandlung über die einatomigen Alkohole führt Nef[2] folgendes aus. Es ist längst bekannt, dass man mittels alkohol. Kali oder Natriumäthylat andere Körper reduzieren kann; Nitrobenzol wird z. B. hierdurch in Azo- bezw. Azoxybenzol übergeführt. Diese Reaktionen sind nun in folgender Weise aufzufassen. Das durch Dissociation des Alkoholats gebildete Alkyliden zersetzt das vorhandene Alkali unter Bildung eines Aldehydes und Freimachung von nascentem Wasserstoff, welcher einfach reduzierend auf andere gegenwärtige Stoffe wirkt; der gebildete Aldehyd wird dann natürlich zum Teil auch durch das vorhandene Alkali unter Entbindung von Wasserstoff in die entsprechende Fettsäure übergeführt. Die Salze der primären und sekundären Alkohole dissociiren schon beim Erwärmen[3] auf 180—250°, während die Dissociation der freien Alkohole erst bei 600° vollständig ist; diese erfolgt in dem Sinne, dass nach Nefs Ansicht, Äthylalkohol in 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Äthyliden zerfällt,

$$CH_3 \cdot CH_2 OH = CH_3 \cdot CH < + H - O - H.$$

Eine Dissociation analog dem Ätzkali in Hydroxyl- und Äthylionen,

$$CH_3 CH_2 OH = - OH + CH_3 CH_2 -,$$

dürfte sehr unwahrscheinlich sein, hingegen ist eine geringe Dissociation in Wasserstoff- und Äthoxylionen

$$CH_3 CH_2 OH = H + CH_3 CH_2 O -$$

thatsächlich vorhanden, da sich Äthylalkohol in dieser Weise an ungesättigte Körper anlagert.

---

[1] Wiener Sitzungsber. 1891, pag. 175.
[2] Annal. 318, 182.
[3] Annal. 318, 50.

Analog würde nun das Kaliumäthylat bei cr. 200° dissociiren in KOH und Äthyliden

$$CH_3\,CH_2\,OK = KOH + CH_3\,CH<$$

und nach dem oben Gesagten schreitet die Reaktion in folgender Weise fort.

$$CH_3\,CH< + 2\,KOH = CH_3\text{-}C\overset{O}{\underset{H}{<}} + K_2\,O + H_2$$

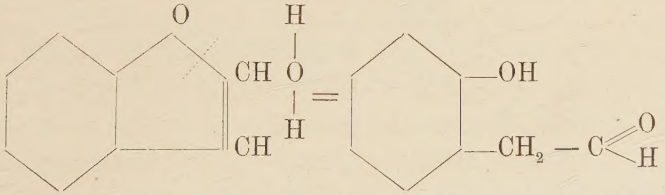
$$CH_3\,C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2\,KOH = CH_3\,C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + K_2\,O + H_2.$$

Das gebildete $K_2\,O$ vereinigt sich stets wieder mit vorhandenem Alkohol zu Äthylat

$$2\,C_2\,H_5\,OH + K_2\,O = 2\,C_2\,H_5\,OK + H_2\,O.$$

welches von Neuem der Dissociation unterliegt.

Unter diesen Voraussetzungen dürfte sich die Einwirkung des alkoholischen Kali auf Cumaron bei 200° in folgender Weise erklären lassen. In der ersten Phase der Reaktion wird unter Anlagerung von Wasser an das Cumaron der Furanring zwischen dem Sauerstoff und 1 Kohlenstoffatom gesprengt;



die zweite Phase bildet die Reduktion des entstandenen o-Oxyphenylacetaldehyds durch den aus $C_2\,H_5\,OK$ entwickelten Wasserstoff. Daneben wird gleichzeitig in allerdings untergeordnetem Maasse der Aldehyd zu der entsprechenden Säure, der o-Oxyphenylessigsäure oxydiert, welche stets in geringer Menge unter den Reaktionsprodukten gefunden wird.

Alles in allem können sich nun folgende Verbindungen bei dieser Reaktion bilden:

1) o-Oxyphenyläthylalkohol

$$C_6\,H_4\overset{OH}{\underset{CH_2\,C\overset{O}{\underset{H}{<}}}{<}} + 2\,H = C_6\,H_4\overset{OH}{\underset{CH_2\,CH_2\,OH}{<}}.$$

2) o-Äthylphenol.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\,C\!\leqslant\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\end{matrix} + 4H = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\,CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

3 Durch Wasserabspaltung würde aus dem Aldehyd das o-Oxyphenylacetylen entstehen.

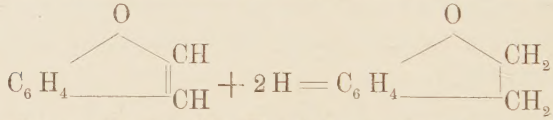
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\,C\!\leqslant\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv CH.\end{matrix}$$

4) Durch Addition von Wasserstoff an dieses Acetylen würde sich o-Oxystyrol bilden

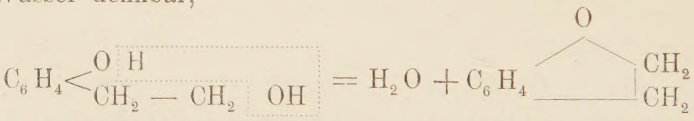
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv CH\end{matrix} + 2H = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH=CH_2.\end{matrix}$$

Ferner sind in den bei der Reduktion entstehenden indifferenten Anteilen stets geringe Mengen von Hydrocumaron beobachtet worden, weshalb

5) die direkte Reduktion des Cumarons anzuführen ist.



Andererseits ist die Entstehung desselben auch aus dem o-Oxyphenyläthylalkohol durch Abspaltung von Wasser denkbar,



da neuerdings Alkylierungen durch Alkohol und Alkali mehrfach beobachtet worden sind.[1]

6) $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\,C\!\leqslant\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\end{matrix} + O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\,CO\,OH.\end{matrix}$

7) $CH_3\,C\!\leqslant\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + O = CH_3\,CO\,OH.$

Was nun die bei der Aufspaltung des Cumarons thatsächlich erhaltenen Produkte anbetrifft, so wurden die Verbindungen 1, 2, 4 (?), 5, 6 und 7 isoliert.

[1] Ann. 312, 256.

Das zuerst aufgefundene o-Äthylphenol ist bereits von Alexander[1] bei der Reduktion des Cumarons mit metallischem Natrium neben Hydrocumaron erhalten, später fand A. v. Baeyer[2] in der Jodwasserstoffsäure ein geeignetes Mittel, den Furankern im Hydrocumaron zu sprengen, um die Angaben Alexanders bestätigend zum o-Äthylphenol zu gelangen.

Als weiteres Reduktionsprodukt konnte der o-Oxyphenyläthylalkohol erhalten werden, dessen beide Hydroxylgruppen durch die Bildung eines Doppelurethans nachgewiesen wurden und dessen Konstitution sich durch Überführung in Hydrocumaron sicherstellen liess. Ferner wurde ein bei 3 mm Druck von 180—195° siedendes Phenol isoliert, dessen Analyse auf o-Oxystyrol schliessen lässt; da dieser Körper aber bei ca. 210—220° unter gewöhnlichem Druck sieden müsste, so liegt bei der grossen Neigung des Styrols, sich zu polymerisieren, die Möglichkeit vor, dass in dem hochsiedenden Phenol ein polymolekulares Oxystyrol zu suchen ist, eine Annahme, für die allerdings keine weiteren Beweise erbracht wurden.

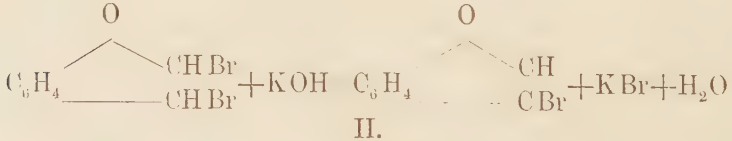
Bedeutende Schwierigkeiten bot auch die Trennung der alkaliunlöslichen, indifferenten Produkte, aus denen stets ein Drittel des angewandten Cumarons unverändert zurückgewonnen wurde. Da das Ausgangsmaterial immer mit anderen gleich hoch siedenden Kohlenwasserstoffen, namentlich mit Inden und Hydrinden, verunreinigt war, welche von Kaliumäthylat nicht angegriffen werden, so müssen sich dieselben in diesem Teile wiederfinden, konnten aber infolge ihrer fast gleichen Siedepunkte nicht getrennt werden. Das oberhalb 190° siedende Öl enthält kleine Mengen von Hydrocumaron, welches isoliert werden konnte, seine Bildung aus Cumaron ist oben näher dargelegt worden. In den höchsten bei circa

[1] B. 25, 2410 (1892).
[2] B. 34, 52 (1901).

240° siedenden Fraktionen glaube ich die Anwesenheit eines Äthers annehmen zu müssen, da mit konzentrierter Salzsäure im Rohr eine Abspaltung von C_2H_5Cl zu konstatieren war. Teils aus Mangel an Material, teils, weil die fortschreitende Arbeit das Interesse auf sich lenkte, habe ich schliesslich von einem weiteren eingehenden Studium dieser anscheinend unwesentlichen Anteile abgesehen.

Mit dem Eintritt von Halogen in den Furanring des Cumarons ändert sich auch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali und zwar in zwei Richtungen, entsprechend den zwei möglichen Substitutionsprodukten. Unter dem Einfluss von Alkali spaltet das Cumarondibromid 1 Mol. HBr ab und geht in das Monobromid über, welches vor einigen Jahren schon von Fittig und Ebert[1]), sowie auch von Kraemer und Spilker[2]) dargestellt wurde. Diese Reaktion vollzieht sich bei verhältnismässig niedriger Temperatur (80—90°); erhitzt man aber das Dibromid über seinen Schmelzpunkt, so tritt, wie ich fand, eine Abspaltung von HBr in der anderen Richtung ein und es destilliert bei 220° ebenfalls ein Bromcumaron. Es würde also zu formulieren sein:

I.



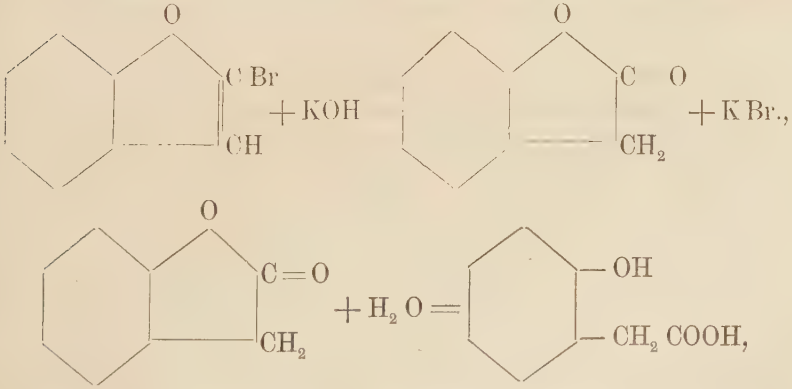
II.

Das nach Reaktion II erhaltene 1-Bromcumaron ist nämlich identisch mit dem synthetisch aus Oxyphenylessig-

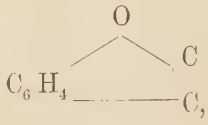
[1]) Annal. 216, 168.
[2]) B. 23, 78 (1890).

säurelakton und Phosphoroxybromid erhaltenen, während es leider nicht gelingen wollte, aus Cumaranon und Phosphoroxybromid das 2 Bromcumaron zu synthetisieren. Indessen ist die Verschiedenheit der beiden Bromcumarone durch viele Reaktionen bewiesen, auch schmilzt das Bromcumaron von Kraemer und Spilker bei 38°, hingegen wird das durch Destillation gewonnene Präparat selbst in einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch. Für letzteres ist nun mit Sicherheit die 1-Stellung des Broms durch seine Synthese erbracht, und da auch in dem festen Bromcumaron sich das Brom im Furankern befinden muss, bleibt nur die Stellung 2 dafür übrig.

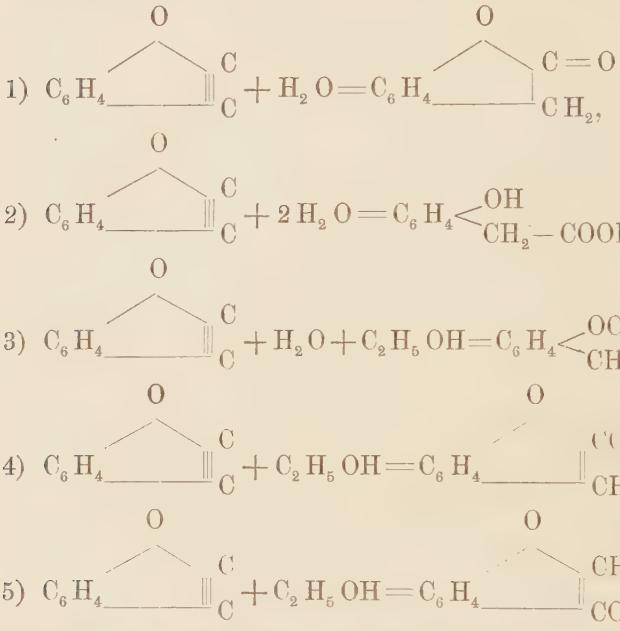
Ein interessantes Verhalten zeigen beide Körper gegen alkoholisches Kali im Autoklaven. Das 1-Bromcumaron wird quantitativ zur o-Oxyphenylessigsäure aufgespalten



während sich die Bildung der verschiedenen Produkte aus dem festen Bromcumaron nur erklären lässt durch die Annahme, dass die Reaktion in verschiedene Phasen zerfällt. Zuerst würde aus dem Bromcumaron ein zweites Molekül HBr abgespalten werden unter Bildung einer Acetylenverbindung,



welche vergeblich von Graelert[1] gesucht wurde und die auch ich nicht isolieren konnte. Offenbar reagiert diese unter den gegebenen Bedingungen mit dem vorhandenen Wasser oder Alkohol, wie es durch folgende Formeln zum Ausdruck kommt:



Dass diese Reaktionen stattfinden, hat schon Graelert bei der Aufspaltung des Chlorcumarons festgestellt und durch die Versuche mit dem Bromcumaron werden diese Annahmen bestätigt; im ersten Falle konnten beide Äther isoliert werden, während ich die Anwesenheit derselben nur durch Überführung in Cumaranon resp. o-Oxyphenylessigsäure nachweisen konnte.

Mit einer ähnlichen Abspaltung von Halogenwasserstoff hat sich Nef[2] bei der Darstellung des Phenylacetylens aus ω-Bromstyrol beschäftigt; ihm ist diese Reaktion schon

[1] Annal. 312, 254 und Dissert. Rostock, pag. 40 und 57.
[2] Annal. 308, 268.

durch Kochen mit konz. Natriumäthylat gelungen, wobei eine Temperatur von ca. 120° erreicht wird. Durch sorgfältige Versuche ist ferner festgestellt worden, dass bei Steigerung der Temperatur bis 140° eine glatte Anlagerung von Alkohol an das Phenylacetylen — allerdings nur in einer Richtung — stattfindet, welche zum Phenylvinyläthyläther führte:

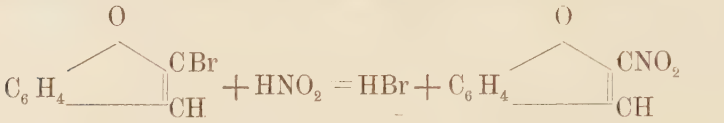
$$C_6H_5C \equiv CH + C_2H_5OH = C_6H_5CH = CHOC_2H_5.$$

Angeregt durch diese Versuche habe ich dieselben auf das Bromcumaron ausgedehnt, aber die schon erwähnte Acetylenverbindung nicht fassen können, wohl aber wurden die beiden Äther durch Anlagerung von Alkohol in verschiedener Richtung erhalten.

Mit diesem Nachweis der beiden isomeren Verbindungen, also des 1- und des 2-Äthoxycumarons aus dem sicher einheitlichen 2-Bromcumaron, ist auch sichergestellt, dass intermediär die Acetylenverbindung vorhanden gewesen sein muss, und dass hier die Anlagerung von Alkohol nach beiden möglichen Richtungen hin verlaufen ist; dass Nef in dem ganz analogen Falle nur das eine Additionsprodukt fassen konnte, ist wohl mit der ringförmigen Festlegung des Styrolrestes zu erklären. Auch dadurch, dass sich aus dem festen, absolut reinen 2-Bromcumaron o-Oxyphenylessigsäure bildet, ist das intermediäre Auftreten der obigen Acetylenverbindung so gut wie bewiesen, einer Verbindung, deren Nichtisolierbarkeit auf ihre Instabilität infolge enormer Spannungen innerhalb des Moleküls zurückzuführen ist.

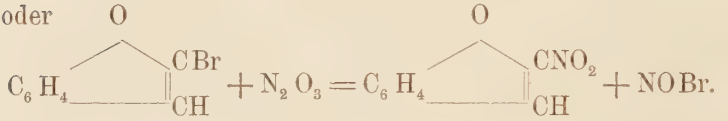
Berücksichtigt man, mit welcher relativen Leichtigkeit das 1-Bromcumaron in o-Oxyphenylessigsäure übergeführt wird, während das 2-Bromcumaron durch komplizierte Reaktionen die verschiedensten Produkte bildet, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass das am 1-Kohlenstoffatom haftende Brom bedeutend lockerer gebunden ist und demnach reaktionsfähiger sein muss. Dieses wird auch durch die glatte und sehr leicht vor sich gehende Überführung

in das 1-Nitrocumaron bestätigt, welche unter dem Einflusse von gasförmiger salpetriger Säure stattfindet. Das Brom wird unter den geeigneten Bedingungen von der Nitrogruppe verdrängt, wie es folgende Formeln zeigen:

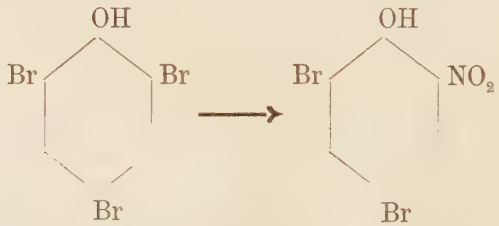


$$HBr + HNO_2 = Br + H_2O + NO$$

oder



Dass eine echte Nitroverbindung und kein Salpetrigsäureester vorlag, liess sich folgern aus der Beständigkeit der Verbindung gegen verdünnte Säuren, wie sogar gegen konz. Schwefelsäure. Der Nitrokörper war identisch mit dem früher von Richter[1] dargestellten, aber fälschlich als 4-Nitrocumaron bezeichneten Körper, wie unten dargethan werden wird. Ein Analogon für diese Reaktion habe ich in der Litteratur nicht auffinden können, nur Thiele[2] hat nachgewiesen, dass man in gewissen gebromten Phenolen ein Bromatom mittels Äthylnitrit durch NO_2 erzetzen kann. So entsteht z. B. aus Tribromphenol das o-p-Dibrom-o-nitrophenol

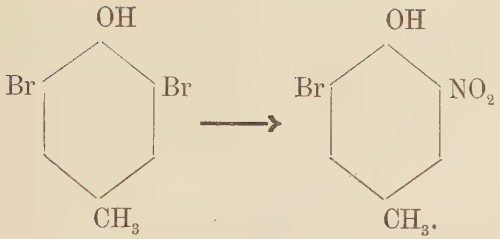


ferner wurde von ihm das o-Nitro-o-Brom-p-Kresol aus o-Dibrom-p-Kresol erhalten.

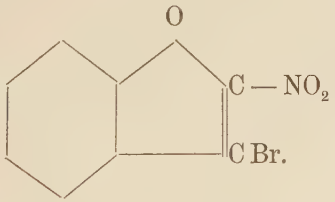
---

[1] Dissertat. Rostock 1898, pag. 17.

[2] Annal. 311, 363.



Als das 2-Bromcumaron auf die gleiche Austauschbarkeit geprüft wurde, fand ich einen charakteristischen Unterschied der beiden Isomeren in dem Verhalten gegen salpetrige Säure. Unterwirft man nämlich die Krystalle der gleichen Reaktion, so tritt das Brom nicht aus, sondern es wird wahrscheinlich das am 1-Kohlenstoffatom haftende Wasserstoffatom durch die NO_2-Gruppe verdrängt; offenbar muss der frei werdende Wasserstoff von einem Überschuss an N_2O_3 zu Wasser oxydiert werden. Es entsteht also bei dieser Reaktion das, schon von Stoermer und Richter[1] erhaltene Nitro-2-Bromcumaron

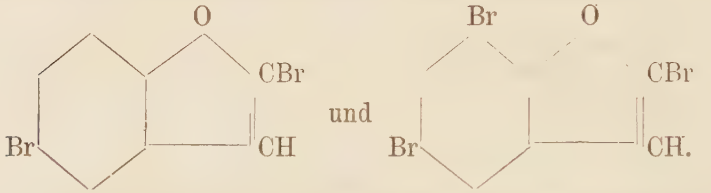


Auch auf das von K. P. Grälert[2] erhaltene 1-Chlorcumaron habe ich die Reaktion ausgedehnt und ein merkwürdiges, abweichendes Verhalten konstatiert, indem nämlich ein Chlor- und Stickstoff enthaltendes Produkt erhalten wurde, welches bei 93—94° schmilzt und schwach gelb gefärbte Nadeln bildet, die aber nicht näher untersucht wurden.

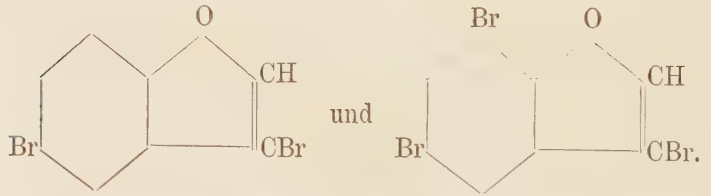
Vor einiger Zeit haben Simonis und Wenzel[3] über sowohl im Benzol- als auch im Furankern gebromte Cumarone

[1] Dissertat. Rostock 1898, pag. 22.
[2] Dissertat. Rostock 1900, pag. 67.
[3] B. 33. 424 und 1967 (1900).

berichtet, welche aus Cumarinderivaten erhalten wurden. Während nun durch den Aufbau dieser Körper die Stellung der Bromatome im Benzolkern bewiesen war, ist für das Brom im Furankern stets die 1-Stellung angeführt, ohne dass hierfür ein Grund vorliegt. In Betracht kommen hier folgende zwei Verbindungen, das α-β-Dibromcumaron und das Tribromcumaron, welche nach der von R. Stoermer[1] eingeführten Benennungsweise als 1-4-Dibromcumaron, resp. 1-4-6-Tribromcumaron zu bezeichnen wären.



Da beide Verbindungen aus den zugehörigen Dibromiden durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels KOH erhalten wurden, so scheint es nach den von mir gemachten Erfahrungen wahrscheinlicher, dass auch hier, analog der Darstellung des 2-Bromcumarons das 2-Kohlenstoffatom mit dem Brom verbunden geblieben ist. Beide Verbindungen wären also als 2-4-Dibromcumaron und 2-4-6-Tribromcumaron anzusprechen

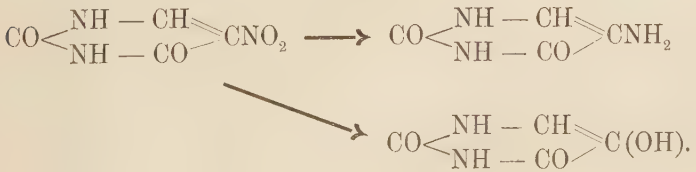


Vorausgesetzt, dass die von Simonis und Wenzel angegebenen Constitutionsformeln zutreffend waren, mussten die Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit analog dem 1-Bromcumaron mit salpetriger Säure zu einem Nitroderivat mit bedeutend geringerem Bromgehalt führen. Um diesen Versuch auszuführen, habe ich das Tribromcumaron daraufhin

[1] B. 34, 1148 (1901).

geprüft, doch trat mit salpetriger Säure nicht die beabsichtigte Reaktion ein; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass es mit Äthylnitrit gelingt, ein stickstoffhaltiges Produkt zu erhalten, um auf diese Weise einen sicheren Schluss über die Konstitution dieser Körper zu gewinnen.

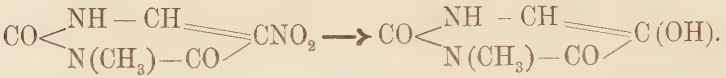
Durch Reduktion des 1-Nitrocumarons gelangt man theoretisch zum 1-Amidocumaron, dessen Darstellung schon verschiedentlich versucht worden ist. Richter hat zuerst schon bei diesem früher fälschlich als 4-Nitrocumaron formulirten Körper festgestellt, dass die Reaktion nicht den gewünschten Verlauf nimmt, während ich durch die wieder aufgenommenen Versuche nachweisen konnte, dass eine quantitative Bildung der o-Oxyphenylessigsäure stattfindet. Auf anderen Wegen, nämlich ausgehend vom Cumarylurethan sowie auch vom Cumarilamid versuchte G. Calov[1] durch verschiedene Reaktionen das 1-Amidocumaron zu erhalten; auch hier wurde momentan die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht. Dergleichen Reaktionen sind selten; analoge beobachtete Behrend[2] bei der Reduktion des Nitrouracils; hierbei findet nur ein teilweiser Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl statt, sodass sich neben Amidouracil das Oxyuracil (Isobarbitursäure) bildet:



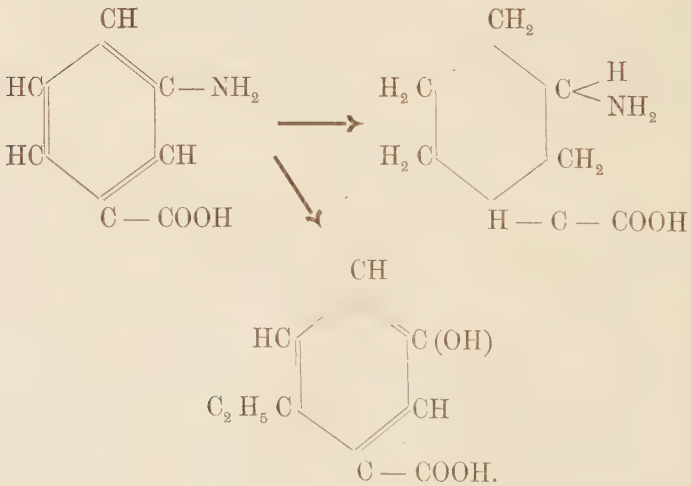
Der Eintritt von Alkylgruppen scheint sogar noch die zweite Reaktion zu begünstigen, da Lehmann[3] durch

[1] Dissertat. Rostock 1901, pag. 56.
[2] Annal. 229, 38.
[3] Annal. 253, 80.

Reduktion des Nitromethyluracils vornehmlich Methylisobarbitursäure neben einer geringen Menge Methylamidouracil erhielt, welch letztere nicht näher untersucht wurde; die Äthylverbindung verhält sich ebenso.



Vor kurzem haben Bauer und Einhorn[1] bei der Reduktion der m-Amidobenzoësäure ein ähnliches Verhalten mitgeteilt. Bei der Perhydrirung der Säure in amylalkoholischer Lösung durch met. Natrium entstehen neben Hexahydro-m-amidobenzoësäure und Hexahydrobenzoësäure noch vier weitere Produkte; in äthylalkoholischer Lösung tritt ebenfalls Reduktion ein, wobei auch Hexahydroamidobenzoësäure, aber ausserdem nur noch, und zwar in weit grösserer Menge, die m-Oxyäthylbenzoësäure entsteht.



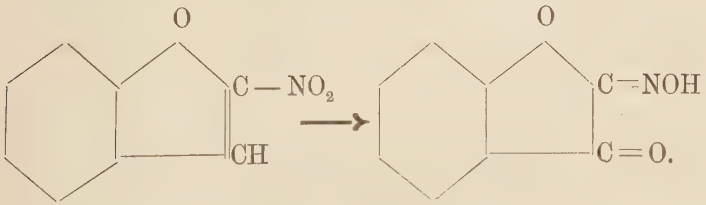
[1] Annal. 319, 324.

Auch hier finden wir bei einer Reduktion einen Austausch der vorhandenen Amidogruppe gegen Hydroxyl, begleitet allerdings von einer zweiten merkwürdigen Reaktion, nämlich dem Eintritt eines Alkylrestes in den Benzolkern.

Einen weiteren Beweis für die Beweglichkeit der am 1-Kohlenstoffatom befindlichen Gruppe bildet das eigenthümliche Verhalten des Nitrocumarons gegen Natronlauge, sowie gegen Natriumalkoholat.

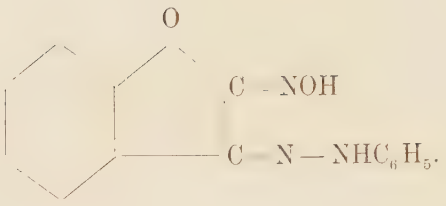
Durch Kochen mit wässrigen Alkalien wird ein stickstofffreies Produkt, die Salicylsäure erhalten, sodass eine ziemlich energische Reaktion stattfinden muss, bei welcher ein Kohlenstoffatom eliminiert wird; in welcher Form der Stickstoff aus der Verbindung herausgeht, ist nicht festgestellt worden. Am nächsten liegt, die Bildung von Hydroxylamin anzunehmen, doch konnte dieses nicht in der Flüssigkeit nachgewiesen werden; jedenfalls bedarf es noch eines genauen Studiums dieser Reaktion, um eine einwandsfreie Erklärung dafür geben zu können.

Eingehender ist das Verhalten des Nitrocumarons gegen Natriumalkoholat untersucht worden, durch welches mit auffallender Leichtigkeit und ohne wesentliche Nebenprodukte eine Verbindung sich bildet, die nur durch Umlagerung entstanden sein kann, und welcher nach den Reaktionen, die sie zeigt, wahrscheinlich folgende Formel, also die eines Isonitrosoketolaktons zukommt:

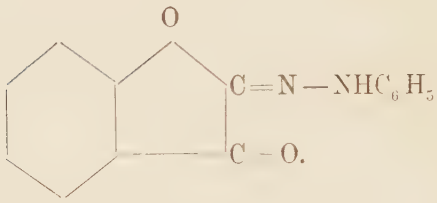


Die Anwesenheit eines Ketoncarbonyls wurde durch die Condensationsfähigkeit mit Phenylhydrazin erbracht; bei dieser Reaktion können drei Verbindungen entstehen, welchen folgende Formeln entsprechen:

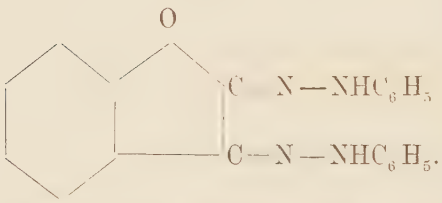
I.



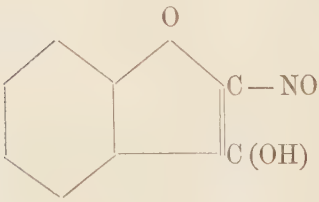
II.



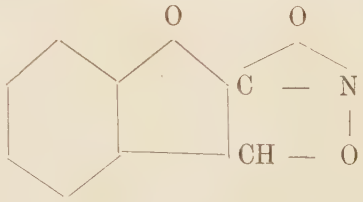
III.



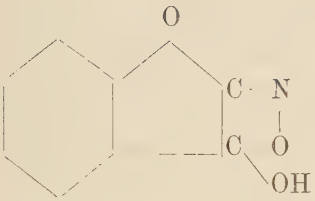
Infolge der grösseren Neigung der Ketongruppe, mit Phenylhydrazin zu reagiren, habe ich aus äquimolekularen Mengen der Körper leicht das Hydrazoxim (Formel I) darstellen können. Diese Condensationsfähigkeit schliesst verschiedene andere, auch denkbare Formeln aus, wie z. B. die folgenden:



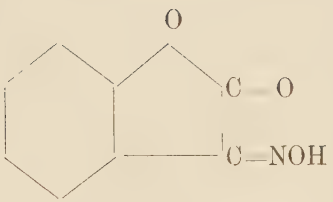
A.



B.

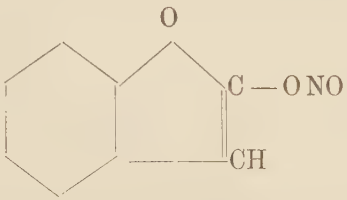


C.

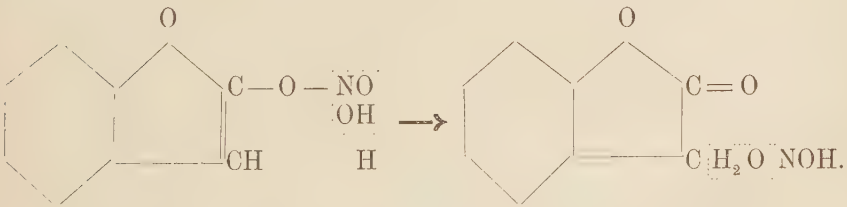


D.

mit der Unzulässigkeit der Formel D. fällt auch zugleich die Möglichkeit, dass in der Nitroverbindung nicht eine solche, sondern ein isomerer Salpetrigsäureester vorgelegen habe,



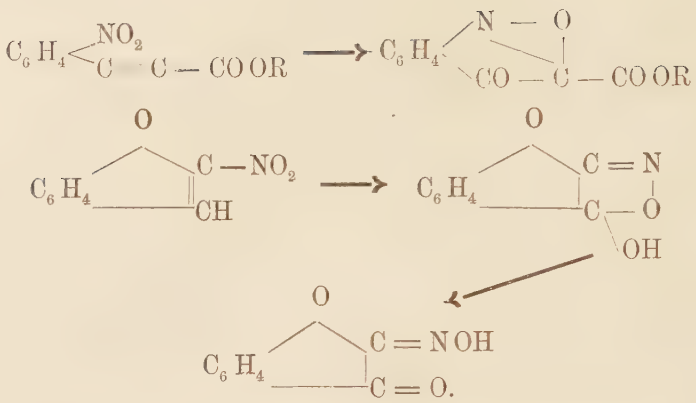
da allein aus diesem die Entstehung einer 2-Oximido-verbindung ohne Schwierigkeit verständlich erscheint.



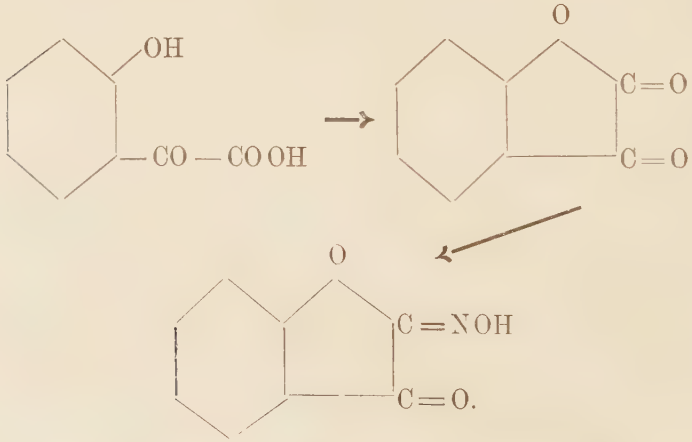
Eine Verbindung von der Formel D würde auch nicht gegen Natriumäthylat so beständig sein, wie die erhaltene Isonitrosoverbindung.

Was nun den Mechanismus der Umlagerung betrifft, so mag wohl eine ähnliche Wanderung des einen Sauerstoffatoms und Aufrichtung des anderen erfolgen wie beim Übergang des o-Nitrophenylpropiolsäureesters in den Baeyer'schen Isatogensäureester[1].

[1] B. 14, 1741 (1881).



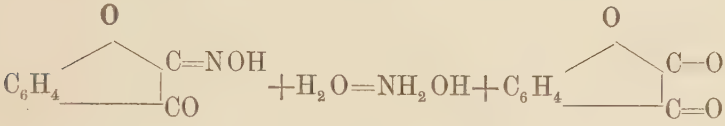
Das Isonitrosocumaranon ist als einfachstes aromatisches Oximidoketolakton aufzufassen und entspricht dem Pseudoisatoxim der Indigoreihe, welches von Baeyer[1] dargestellt wurde; es leitet sich von dem Anhydrid der o-Oxybenzoylameisensäure ab durch Ersatz des Laktonsauerstoffs durch = N OH.

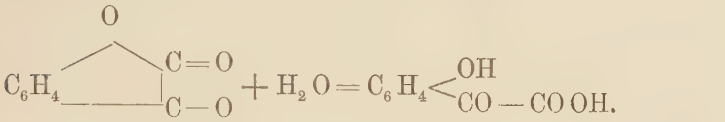


War in der Verbindung eine Oximgruppe neben dem Ketoncarbonyl vorhanden, so musste sich beim Kochen mit verdünnten Säuren daraus leicht Hydroxylamin ab-

[1] B. 15, 782 (1882).

spalten lassen und es musste ein Ketolakton bezw. eine Ketosäure dabei entstehen. In der That geht die Abspaltung des Hydroxylamins sehr glatt vor sich, das Ketocumaranon konnte aber nicht isoliert werden, da es anscheinend sehr leicht Wasser anlagert und in o-Oxybenzoylameisensäure übergeht.





Es war nun zu erwarten, dass durch Destillation dieser Säure unter Wasseraustritt das Lakton entstehen würde, eine Reaktion, die bei der o-Oxyphenylessigsäure sehr leicht und glatt verläuft; aber nach den schon von Schad[1] gemachten Angaben tritt eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Salicylsäure ein.

Auch auf dem Wege der Synthese versuchte Schad vergeblich zu dem Lakton zu gelangen.

Die o-Oxybenzoylameisensäure ist von Fritsch[2] zuerst beschrieben worden, auch sind Salze und Derivate derselben dargestellt; durch Reduktion ist ihm die Überführung in o-Oxymandelsäure resp. o-Oxyphenylessigsäure gelungen. Fritsch hat den Körper auf dem bekannten Wege über die Diazoverbindung aus der o-Amidobenzoylameisensäure (Isatinsäure) erhalten, ich bezweifle aber, dass ihm ein reines Präparat vorgelegen hat, da die Angaben sehr abweichende sind. Während in der Dissertation

[1] B. 26, 221 (1893).

[2] Dissertat. München, 1888, pag. 11..

der Schmelzpunkt der Säure zwischen 36 und 41° liegen soll, ist in einer früheren Abhandlung von Baeyer und Fritsch[1] angegeben, die Säure schmelze unregelmässig bei 43—44° und sei stets mit Salicylsäure verunreinigt. Trotz sorgfältigen Umkrystallisierens habe ich stets den Schmelzpunkt 39,5° wieder gefunden und auch gut stimmende Analysenzahlen für die Formel $C_6H_4<^{OH}_{CO\,CO\,OH}$ erhalten. In der erwähnten Abhandlung in den Berichten ist aber gar keine Analyse als Beleg angeführt worden, aus den in der Dissertation angegebenen Zahlen aber glaubt Fritsch mit genügender Sicherheit schliessen zu müssen, dass die Säure ein Molekül Konstitutionswasser enthalte und demnach die Formel $C_6H_4<^{OH}_{C(OH)_2\,CO\,OH}$ besitze. Das Bariumsalz hingegen soll wieder nach der von mir angeführten Formel zusammengesetzt sein. Nun behalten aber alle bekannten Konstitutionswasser enthaltenden Ketosäuren dieses auch in ihren Salzen bei, wie z. B. die

Glyoxylsäure . . . $\begin{matrix} HC(OH)_2 \\ | \\ CO\,OH \end{matrix}$

Mesoxalsäure . . . $C(OH)_2\,(CO\,OH)_2$

während die Ketosäuren, welche nicht wasserhaltig sind, auch dementsprechende Salze bilden, wie z. B. die Brenztraubensäure und die Acetondicarbonsäure.

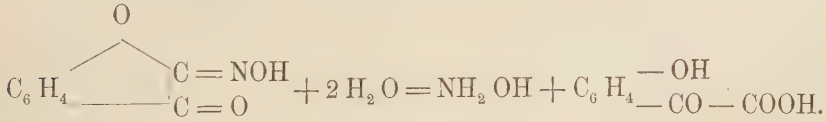
Es ist also für die o-Oxybenzoylameisensäure oder, wie Fritsch sie nennt, o-Oxyphenylglyoxylsäure mit Sicherheit die Formel $C_6H_4<^{OH}_{CO\,-\,CO\,OH}$ anzunehmen; die Krystalle bilden schwach gelblich gefärbte Blättchen (keine Nadeln) und geben mit konzentrierter Schwefelsäure

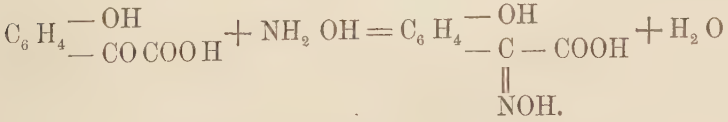
[1] B. 17, 973 (1884).

und thiophenhaltigem Benzol eine tief blaue, aber keine violette Färbung.

Das Oxim, die o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure ist von Fritsch[1] durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung gewonnen; um durch den Schmelzpunkt die Identität des Ausgangsmaterials festzustellen, habe ich den Versuch wiederholt und den Schmelzpunkt 148 bis 149° gefunden. Auch hier muss Fritsch kein reines Präparat erhalten haben, da er erstens den Schmelzpunkt 144° findet und zweitens angiebt, dass die wässrige Lösung der Säure durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt wird; dieses dürfte von einer geringen Verunreinigung mit o-Oxybenzoylameisensäure herrühren. Das von mir hergestellte Präparat giebt mit Eisenchlorid eine kermesbraune Färbung.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass schon in saurer Lösung aus dem Oximidocumaranon direkt die o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure erhalten werden kann; diese Reaktion muss in zwei Phasen verlaufen, indem sich erstens NH_2OH und o-Oxybenzoylameisensäure bilden, welche in einer zweiten Reaktion aufeinander einwirken, indem nun das Hydroxylamin mit der α-ständigen Ketongruppe reagiert.





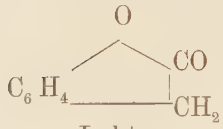
Durch die vorliegende Abhandlung ist die Anzahl der Cumaronderivate, welche bekannten Körpern der Indigo-

[1] loc. cit.

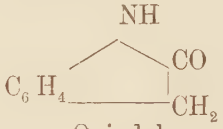
reihe entsprechen, wieder vermehrt worden, wie aus folgender kurzen Zusammenstellung sich ergiebt.

o-Oxyphenylessigsäure

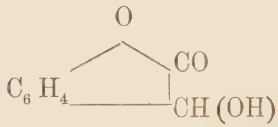
o-Amidophenylessigsäure



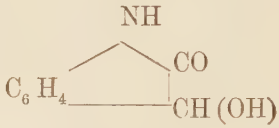
Lakton



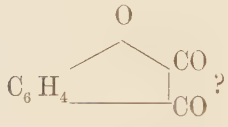
Oxindol



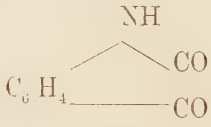
o-Oxymandelsäureanhydrid



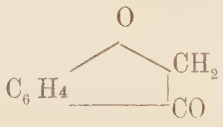
Dioxindol



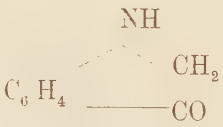
Ketocumaranon



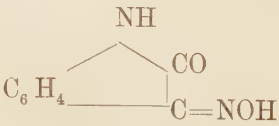
Isatin



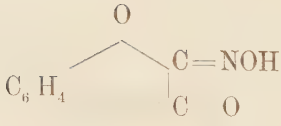
Cumaranon



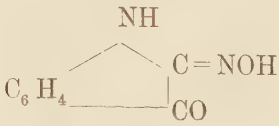
Pseudoindoxyl



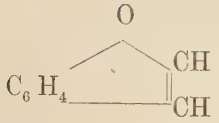
Isatoxim



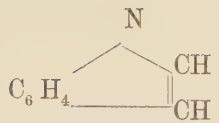
Oximidocumaranon



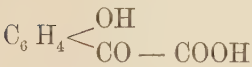
Pseudoisatoxim



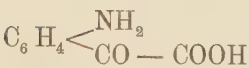
Cumaron



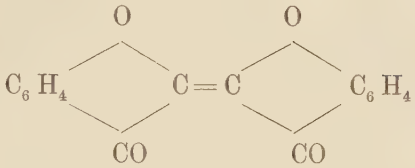
Indol



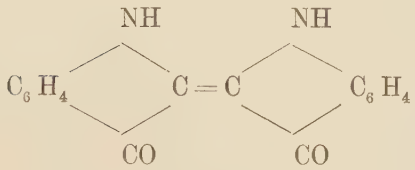
o-Oxybenzoylameisensäure



Isatinsäure.



Sauerstoffindigo[1]



Indigo.

[1] Friedländer & Neudörfer, B. 30, 1082. (1897).

Experimenteller Teil.

Die Aufspaltung des Cumarons durch alkoholisches Kali.

Bereits K. P. Grälert hat das Cumaron im Autoklaven mit alkoholischem Kali behandelt und neben indifferenten, stark riechenden Körpern auch phenolartige Substanzen erhalten. Um die Produkte näher zu charakterisieren, habe ich die Versuche wiederholt und in folgender Weise ausgeführt.

In einem kupfernen Autoklaven von 150 ccm Inhalt wurden jedesmal 15 g Cumaron mit 30 g zerstossenem Ätzkali und 90 ccm absolutem Alkohol während 24 Stunden im Ölbade auf 190—200° erhitzt; die Produkte mehrerer Versuche habe ich immer gemeinsam verarbeitet, da die Ausbeuten recht gering waren und ein Drittel des angewandten Cumarons immer unverändert wiedergewonnen wurde.

Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich starker Druck, das entweichende Gas brannte mit russender Flamme; es scheint Äthylen zu sein und nicht aus dem Cumaron zu stammen, denn schliesst man Kali und Alkohol unter gleichen Bedingungen in ein Rohr ein, so entwickelt sich gleichfalls das Gas. Der trübe Autoklaveninhalt zeigte grüne Fluorescenz und besass stets den eigentümlichen intensiven Geruch, welchen schon Grälert bei der Aufspaltung des Chlorcumaron wahrgenommen hatte und der

auch beim Bromcumaron wieder auftrat. Mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, wodurch starke Trübung eintrat, wurde die Flüssigkeit wiederholt, 7—8 mal, ausgeäthert, bis nichts mehr vom Äther aufgenommen wurde. Ätherrückstand A. Nunmehr wurde die alkalische Flüssigkeit mit konz. Salzsäure angesäuert und abermals mit Äther erschöpft. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein braunes Öl, welches mit Sodalösung erwärmt wurde und an diese eine geringe Menge Säure abgab. Aus 30 g aufgespaltenem Cumaron (45 g angewandtem) wurden 19,2 g in Soda unlösliches Öl (Teil B) und 1,2 g in Soda lösliche Säure erhalten. (Teil C).

Teil C.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung wurde mit Äther extrahiert; beim Verdunsten des letzteren trat ein intensiver, stechender Geruch auf, der an Essigsäure erinnerte, weshalb ich die letzten Anteile des Äthers durch vorsichtiges Fraktionieren entfernte. Dann ging zwischen 95 und 110° eine wasserhelle Flüssigkeit über, während die höher siedenden, im Kolben verbliebenen Anteile erstarrten. Diese zeigten nach dem Reinigen mit Chloroform und Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 145° und wurden auch an ihren Reaktionen als o-Oxyphenylessigsäure erkannt. Das Destillat 95—110° reagierte stark sauer, einige Tropfen mit konz. Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, lieferten den charakteristischen Geruch des Essigäthers; ferner wurde die Essigsäure durch die Kakodylreaktion nachgewiesen. Die Ausbeute an Essigsäure ist im Verhältnis nur sehr gering, was wohl daher kommen mag, dass sie der stark verdünnten wässrigen Lösung durch Äther nur schwer entzogen wird, andererseits sie auch mit den Ätherdämpfen flüchtig ist. Ich stellte von der vorhandenen Säure das Silbersalz dar und benutzte die erhaltenen 0,0512 g zur Analyse; es wurden 62,5% Ag gefunden,

während sich 64,6 % Ag für CH_3COOAg berechnen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass das Salz vorher nicht weiter gereinigt war.

Teil B.

Der in Alkali lösliche Teil besitzt phenolähnlichen Geruch und reagiert mit Eisenchlorid noch in starker Verdünnung unter Blaufärbung. Ich fraktionierte das Öl mehrmals im Vakuum, während Grälert früher unter gewöhnlichem Druck destilliert hatte und erhielt bei 25 mm Druck folgende drei Fraktionen:

I. 100—160° = 1,8 g.
II. 185—200° = 6,4 g.
III. 200—280° = 4,6 g.

Oberhalb 280° trat Zersetzung ein und im Kolben hinterblieb ein braun gefärbter, glasharter Rückstand. Die erste Fraktion lässt sich noch nicht unter gewöhnlichem Druck destillieren; es zeigt sich, dass nur wenige Tropfen übergehen und das Übrige ein dickes, fast unbewegliches Öl bildet, welches im Vakuum erst oberhalb 230° siedet. Durch mehrmaliges Fraktionieren bei 20 mm Druck kann man das Phenol reinigen, es siedet schliesslich bei 92—95°. Da mehrere Analysen des Körpers auf Äthylphenol schliessen liessen, so destillierte ich das Phenol nunmehr nochmals unter gewöhnlichem Druck, wobei es glatt zwischen 195—197° überging.

0,1486 g Substanz gaben 0,1054 g H_2O, 0,4280 g CO_2
0,1672 g gaben 0,1188 g H_2O, 0,4816 g CO_2
für $C_8H_{10}O$. Berechnet 78,7 % C, 8,2 % H.
Gefunden I. 78,5 % C, 7,95 % H.
II. 78,6 % C, 8,0 % H.

Das Äthylphenol bildet ein farbloses, phenolartig riechendes Öl, welches, auf die Haut gebracht, Brennen verursacht. Es ist bei —15° noch flüssig, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und giebt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine schöne blaue Färbung. Mit Wasser

angeschüttelt, entsteht auf Zusatz von Brom ein weisser Niederschlag, der bald krystallinisch wird; aus verdünntem Weingeist erhält man lange, feine weisse Nadeln, die bei 74° schmelzen.

0,1336 g Substanz gaben 0,2112 g AgBr. Es entspricht dies einem Gehalte von 66,8 % Br, während sich für $C_8H_7OBr_3$ 66,6 % Br berechnen; es liegt deshalb ein Tribromderivat vor. Suida und Plohn[1], welche sich gleichfalls mit der Untersuchung des o-Äthylphenols beschäftigten, erhielten durch Einwirkung von Brom ein flüssiges Produkt, welches bei der Destillation reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwickelte und wahrscheinlich in ein Styrolderivat überging; durch das Fehlen von Analysen war eine Vergleichung leider nicht möglich.

Der Siedepunkt des Äthylphenols wurde von Alexander[2] bei 202—203° gefunden, Beilstein und Kuhlberg[3] geben dagegen 206—207° an. Baeyer's[4] Äthylphenol ging bei 197—198° (720 mm) über; das Variiren der Siedepunkte scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass das Phenol sehr energisch Wasser zurückhält und auch beim Aufbewahren aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt.

Urethan des Äthylphenols

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}O - CO - NH - C_6H_5.\\ C_2H_5\end{matrix}$$

Äquimolekulare Mengen Phenylisocyanat und Phenol wurden im zugeschmolzenen Röhrchen 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt erstarrte bald und wurde verschiedentlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; bei 134° blieb der Schmelzpunkt lange konstant, erst durch Wechseln des Lösungsmittels gelang es nach achtmaligem Umkrystallisieren

---

[1] Monatshefte für Chemie 1, 175.
[2] B. 25, 2410 (1892).
[3] Annal. 156, 206.
[4] B. 34, 52 (1901).

den von Baeyer[1] angegebenen Schmelzpunkt 140° zu erreichen. Das Urethan ist in organischen Lösungsmitteln bis auf Ligroin leicht löslich; aus letzterem krystallisiert es beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in schönen, weissen Nadeln.

0,2338 g Substanz gaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff, bei 23° und 769 mm.

Die nach Messinger ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen ergaben

0,1838 g Substanz = 0,5078 g CO_2.
0,1573 g „ = 0,4288 g CO_2.

für $C_{15}H_{15}O_2N$ berechnet 74,7 % C, 5,8 % N.
gefunden I. 75,3 % C: 6,0 % N.
II. 74,4 % C.

o-Oxyphenyläthylalkohol.

Die zweite Fraktion der Phenole (185—200° bei 25 mm) liess bei mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum einen einheitlichen Siedepunkt erkennen; bei 177—78° und 18 mm ging ein fast farbloses, schwer fliessendes Öl über, welches bei der Elementaranalyse folgende Daten ergab:

0,3770 g gaben 0,9566 g CO_2, 0,2388 g H_2O,
0,2158 g „ 0,5488 g CO_2, 0,1368 g H_2O,

es berechnen sich hieraus

69,22 % C und 7,09 % H, resp. 69,4 % C, 7,1 % H,

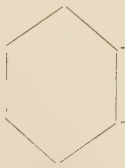
Zahlen, welche für den o-Oxyphenyläthylalkohol stimmen.

$C_8H_{10}O_2$ 69,5 % C. 7,24 % H.

Anfangs vermutete ich das Acetal des o-Oxyphenylacetaldehyds,

[1] B. 34, 53 (1901).

für welches sich 68,6 % C und 8,6 % H berechnen; es wurde deshalb eine Probe mit verd. Schwefelsäure einige Zeit gekocht, um das Acetal in den Aldehyd überzuführen. Nach dem Ausäthern wurde das erhaltene Öl mit Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung geprüft; erstere gab keinen Niederschlag von Cu_2O, mit letzterer trat sofort eine Abscheidung von met. Silber ein. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so färbt sie sich intensiv blau; die Färbung ist auf die Bildung eines Indophenols zurückzuführen, denn die Substanz, mit Ammoniak und Chlorkalk erhitzt, giebt dieselbe Blaufärbung, welche auf Zusatz von Säure in rot übergeht. Alle weiteren Versuche, namentlich die Überführung des Alkohols in das Hydrocumaron, bestätigten, dass der o-Oxyphenyläthylalkohol von folgender Constitution vorliegt:



Der Phenolalkohol bildet etwa 50 % der bei der Aufspaltung des Cumarons erhaltenen Phenole. Sein spez. Gew. wurde zu 1,1531 bei 18° gefunden, der Brechungsindex[1] ist 1,5575 bei 18°, woraus sich die Molekularrefraktion zu 38,5 berechnet (ber. 38,47 für $C_8H_{10}O_2$ $\overline{\square}_3$). Das Öl siedet unter 12 mm Druck bei 168—69°, unter 18 mm bei 177—78°; ganz rein, lässt es sich auch unter gewöhnl. Druck ohne Zersetzung destillieren und geht dann zwischen 278—280° über, indessen ist das erhaltene Öl stets etwas gelb gefärbt. Der Phenolalkohol ist ein dickes, fast farbloses Öl mit nicht ausgesprochenem Geruch, aber

[1] Diese Bestimmungen, sowie die des Bromcumarons wurden im hiesigen physikalischen Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. Matthiessen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen Dank für seine Bemühungen aussprechen zu können.

brennendem Geschmack; in einer Kältemischung erstarrt er nicht, sondern bildet nur ein zähes, kaum bewegliches Öl. In kaltem Wasser kaum löslich, wird er von heissem merklich aufgenommen; die wässrige Lösung giebt mit $Fe\,Cl_3$ noch in starker Verdünnung eine intensive Blaufärbung, desgleichen zeigt er mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit die Liebermann'sche Phenolreaktion. Erwähnenswert ist noch, dass das Natriumsalz in Natronlauge kaum löslich und in Wasser schwer löslich ist.

Mit Wasser angeschüttelt, entsteht auf Zusatz von Brom ein weisser Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° krystallisiert und in verdünnter Natronlauge ohne Veränderung löslich ist.

Urethan $C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH_2-O-CO-NHC_6H_5}$.

Erhitzt man 1,4 g Phenolalkohol mit 1,2 g Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 100°, so erhält man eine glasige Masse, welche, in Eisessig gelöst, beim Verdünnen mit Wasser auskrystallisiert. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigen die Krystalle den konstanten Schmelzpunkt 116—17° und bilden weisse, glänzende Blättchen. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,2418 g Substanz gaben 0,1270 g H_2O und 0,6190 g CO_2.

0,2276 g Substanz gaben 11 ccm Stickstoff bei 12° und 762 mm.

Für $C_{15}H_{15}O_3N$ berechnet 70,0 % C, 5,8 % H, 5,4 % N,
gefunden 69,8 % C, 5,9 % H, 5,7 % N.

Bringt man den Phenolalkohol mit 2 Mol. Phenylisocyanat zusammen, so tritt sowohl das Phenol-, wie auch das alkoholische Hydroxyl in Reaktion und man erhält ein Diurethan von folgender Konstitution:

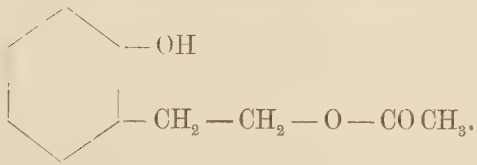
$$C_6H_4<^{O-CO-NH-C_6H_5}_{CH_2-CH_2-O-CO-NH-C_6H_5}.$$

1 g Phenolalkohol wurde mit 1,7 g Phenylisocyanat wie oben 5 Stunden auf 100° erhitzt; die erhaltene glasige Masse reinigt man durch Umkrystallisieren aus Eisessig und verd. Alkohol und erhält so filzige, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Hier konnte nur die Stickstoffanalyse ausschlaggebend sein, da die Kohlenstoff- und Wasserstoffprozente mit dem vorigen Körper nur um etwa 0,4 % differieren.

0,1738 g Substanz gaben 11 ccm N bei 13° und 752 mm.

Für $C_{22}H_{20}O_4N_2$ berechnet 7,5 % N,
gefunden 7,4 % C.

o-Oxyphenyläthylessigester.



2,7 g Phenolalkohol wurden in 10 g wasserfreiem Äther gelöst und 1,5 g Eisessig zugesetzt; nun leitete ich bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein und liess die Flüssigkeit in dem, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefässe 48 Stunden stehen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert; zuerst gingen einige Tropfen Eisessig über, das Thermometer stieg dann schnell auf 170° und bei 30 mm Druck destillierte innerhalb 10° ein hellgelbes Öl über, welches in der Vorlage bald krystallinisch erstarrte. Auf Thon wurden die Krystalle vom beigemengten, unveränderten Alkohol befreit und aus Ligroin umkrystallisiert.

Weisse, derbe Krystalle, geruchlos, aber von brennendem Geschmack. Schmelzpunkt 64,5°.

0,1860 g Substanz gaben 0,4582 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.

Für $C_{10}H_{12}O_3$ berechnet 66,7 % C, 6,7 % H,
gefunden 67,0 % C, 6,9 % H.

Die Synthese des Hydrocumarons.

Durch die beiden Urethane wurden die beiden Hydroxylgruppen im Phenolalkohol nachgewiesen; um seine Konstitution sicherzustellen, versuchte ich, ihn in das Bromid überzuführen. Dieses musste dann mit Natronlauge unter Abspaltung von HBr und Ringschliessung Hydrocumaron geben.

2 g Phenolalkohol löste ich in 8 g absolutem Alkohol, dem 2 g Chlorzink zugesetzt waren und leitete trockenen Bromwasserstoff unter Kühlung bis zur Sättigung ein. Letzterer wurde nach den Angaben von Erdmann[1] aus 25 g wasserfreiem Benzol und 12—15 ccm Brom unter Zusatz von Eisenpulver entwickelt und durch Überleiten über Anthracen vom mitgerissenen Brom befreit. Die gelbrote Flüssigkeit wurde in einem mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefässe 48 Stunden sich selbst überlassen, sodann durch gelindes Erwärmen der Alkohol und Bromwasserstoff verjagt und das zurückbleibende Öl mit Wasser gewaschen, um die letzten Spuren HBr und das Chlorzink zu entfernen. Das Öl gewann ich durch Ausäthern zurück; ein Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zeigte, dass es bereits bei 20 mm und gelindem Erwärmen Bromwasserstoff abspaltete. Schüttelt man das Öl mit Wasser an und setzt vorsichtig Natronlauge hinzu, so tritt im ersten Augenblick Lösung ein, gleich darauf aber erfolgt Trübung der Flüssigkeit durch Öltröpfchen, welche einen charakteristischen, von den vorigen Verbindungen gänzlich verschiedenen Geruch aufweisen. Zur Beendigung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, das Öl ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Siedepunkt 189—90°.

Das Öl ist bromfrei; durch konzentrierte Schwefelsäure wird es nicht verharzt, auf Zusatz einer Spur

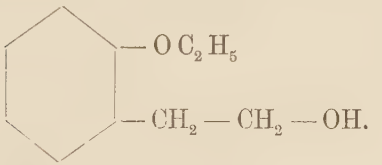
[1] Erdmann, Lehrbuch der Anorg. Chemie 1900, pag. 301.

Eisenchlorid zur Schwefelsäure färbt sich diese dunkelorangerot. Die von Alexander[1] beobachtete Violettfärbung tritt sehr schön auf, wenn man eine Spur des Öls mit Wasser anschüttelt, dem etwas $FeCl_3$ zugesetzt ist, und dann konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Alle diese Eigenschaften kommen dem Hydrocumaron zu, auch die Verbrennung lieferte gut stimmende Zahlen.

0,2851 g Substanz gaben 0,1716 g H_2O und 0,8345 g CO_2.

Für C_8H_8O berechnet 80,0 % C, 6,7 % H,
gefunden 79,8 % C, 6,7 % H.

Äthoxyphenyläthylalkohol.



In 60 g absolutem Alkohol wurde 1 g met. Natrium gelöst, 6 g Phenolalkohol und 8 g Jodmethyl zugesetzt und am Rückflusskühler 4 Stunden gekocht. Die neutral reagierende Flüssigkeit verdünnte ich mit Wasser, machte mit Natronlauge schwach alkalisch und ätherte aus. Es wurden 6,1 g Rückstand erhalten, im Vakuum destilliert, ging das Öl konstant bei 136—37° und 14 mm Druck über. Die Verbindung bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von lauchartigem Geruch; es erstarrt in der Kälte nicht, sondern wird nur zähflüssig. Die Ausbeute betrug 86 % der Theorie.

0,2804 g Substanz gaben 0,7430 g CO_2 und 0,2108 g H_2O.

Für $C_{10}H_{14}O_2$ berechnet 72,3 % C, 8,4 % H,
gefunden 72,2 % C, 8,4 % H.

Aus der alkalischen Mutterlauge konnten nach dem Ansäuern noch 0,6 g unveränderter Alkohol wiedergewonnen werden.

[1] B. 25, 2409 (1892).

Das zugehörige Urethan

$$-O\,C_2\,H_5$$

$$-CH_2-CH_2-O-CO-NH-C_6\,H_5,$$

stellte ich dar aus 1 g des ätlylierten Phenols und 1,2 g Phenylisocyanat, welche, im Rohr eingeschlossen, 5 Stunden auf 100° erhitzt wurden. Mit Eisessig aufgenommen, scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Urethan krystallinisch ab. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert es in weissen, glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 66°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2716 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

Für $C_{17}H_{19}O_3N$ berechnet 4,95% N,

gefunden 5,26% N.

Ausgehend vom Äthoxylphenyläthylalkohol musste man über das Bromid zum Äthoxystyrol gelangen, indessen ist die Bromverbindung nicht so leicht erhältlich wie beim Phenolalkohol. Da die Einführung von Brom mit trockenem Bromwasserstoff und Zinkchlorid in absolut alkoholischer, sowie auch in ätherischer Lösung nicht gelang, wendete ich Brom und Phosphor an. Zu 2,5 g ätlyliertem Phenolalkohol, mit 0,2 g rotem Phosphor versetzt, wurden 2 g Brom, mit etwas Äther verdünnt, in drei bis vier Portionen gegeben, wobei sich die Flüssigkeit mässig erwärmte. Mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, blieb der Kolben 24 Stunden sich selbst überlassen, worauf mit Äther verdünnt und vom Phosphor abfiltriert wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, welches im Vakuum bei 20 mm Druck von 120—150° sott, ohne einen bestimmten Siedepunkt erkennen zu lassen. Eine Brombestimmung lieferte 28,1% Br, während sich für $C_{10}H_{13}OBr$ 39,3% Br berechnen; es war dem-

nach noch ein grosser Teil des Alkohols nicht bromiert. Ich liess deshalb nochmals Brom und Phosphor einwirken, isolierte das Öl, wie oben beschrieben, und destillierte im Vakuum, wobei wieder derselbe Siedepunkt 120—150° beobachtet wurde. Das Öl, welches durch die vielen Operationen schon sehr zusammengeschmolzen war, habe ich nun direkt mit alkoholischem Natron, dargestellt durch Lösen von met. Natrium in absolutem Alkohol, 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei eine Abscheidung von Na Br zu bemerken war. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern wurde das Öl wiedergewonnen und im Vakuum mehrmals fraktioniert; ich erhielt schliesslich 2 Fraktionen bei 15 mm, 120—25° und 126—32°; beide waren aber noch stark bromhaltig und ich nehme deshalb an, dass anderweitig bromierte Produkte entstanden sind, welche mit Natronlauge nicht in der beabsichtigten Weise reagieren konnten.

Ich habe versucht, den äthylierten Phenolalkohol mit Permanganat oder Chromsäure zum Aldehyd zu oxydieren; in der Kälte wird er aber durch die Reagentien nicht angegriffen, während beim Erwärmen Reaktion eintritt, die aber nicht zum Aldehyd, sondern zur Äthoxysalicylsäure führt.

1 g Äthoxyphenyläthylalkohol wurde mit 0,35 g Permanganat in alkalischer Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert; vom Braunstein abfiltriert, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und der grösste Teil des angewandten Öls wiedergewonnen. Aus der angesäuerten Lösung konnte durch Ausäthern eine geringe Menge eines Öls erhalten werden, welches Äthoxysalicylsäure sein musste. Leider war nur zu wenig entstanden, um die Säure reinigen und den Schmelzpunkt bestimmen zu können; ich zog es deshalb vor, die Säure durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr zu entalkylieren. Beim Öffnen entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, C_2H_5Cl; der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und ein öliger Ätherrückstand erhalten, der im Exsikkator

bald krystallinisch erstarrte. Zwischen zwei Uhrgläsern wurde die Säure sublimiert und an ihren Reaktionen als Salicylsäure erkannt.

Die III. Fraktion der Phenole siedet im Vakuum bei 18 mm Druck von 200—280°, ohne einen genauen Siedepunkt erkennen zu lassen. Die Destillation bietet viele Schwierigkeit, da das Öl heftig stösst und stets mehr oder weniger mit übergerissen wird. Es bildet eine zähe, kaum fliessende, klare, gelbe Masse, die in Wasser kaum löslich ist, sich aber leicht in verdünnter Natronlauge auflöst und durch Säuren unverändert ausgeschieden wird. Die wässrige Anschüttelung giebt mit $FeCl_3$ die Phenolreaktion, im übrigen aber verhält sich die Substanz indifferent gegen Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat. Mit Phenylisocyanat wurde eine glasharte Masse erhalten, die, auf verschiedene Art behandelt, nicht zur Krystallisation zu bringen war; auch mit Benzoylchlorid liess sich kein festes Produkt erzielen. Zur Analyse war das Öl zu unrein, ich habe im Mittel von 3 Verbrennungen 76,16 % C und 6,9 % H gefunden; eine Formel hieraus abzuleiten, war unmöglich, auch wurden später wieder andere Resultate erhalten.

In dem hochsiedenden Phenol konnte einerseits das Acetal des o-Oxyphenylacetaldehyds vorliegen, andererseits aber eine polymere Verbindung, z. B. ein polymerisiertes o-Oxystyrol; ersteres hätte, mit 20 %iger Schwefelsäure gekocht, den freien Aldehyd liefern müssen, der Versuch lehrte aber, dass das Öl nicht verändert worden war; übrigens war auch durch die Analyse ca. 10 % zu viel Kohlenstoff gefunden.

Schliesslich habe ich nochmals eine Destillation im Vakuum bei 3 mm Druck vorgenommen; das Phenol geht zwischen 180 und 195° über und ich darf wohl annehmen, dass bei diesem Vakuum ein von anhaftendem Wasser

und Äther freies Destillat erhalten wurde. Die Analysen ergaben folgendes:

0,3166 g Substanz lieferten
0,1952 g H_2O = 6,89 % H,
0,9062 g CO_2 = 78,1 % C.
0,1916 g Substanz lieferten
0,1256 g H_2O = 7,3 % H,
0,5462 g CO_2 = 77,8 % C.

Das o-Oxystyrol verlangt 80 % C und 6,7 % H, Zahlen, welche mit den gewonnenen Resultaten einigermassen stimmen; es ist also nicht ausgeschlossen, dass dieses Styrol bei der Aufspaltung des Cumarons entsteht und sich unter den im Autoklaven herrschenden Verhältnissen polymerisiert hat, ich konnte indessen weitere Stützen für diese Annahme nicht erbringen.

Teil A.

Dieser Teil enthält alle neutralen Bestandteile und das unveränderte Cumaron, welche durch Äther dem alkalischen Autoklaveninhalt entzogen waren. Auf dem Wasserbade wurde zuerst der Äther, sowie auch gelöster Alkohol abdestilliert, das restierende Öl zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Aus 90 g in Arbeit genommenem Cumaron erhielt ich 52 g alkaliumlösliches Öl, welches nach mehrmaligem Fraktionieren folgende Siedepunkte zeigte:

I.	140—164°	0,7 g
II.	165—168°	12,5 g
III.	168—170°	1,9 g
IV.	171—172°	30,0 g
V.	173—180°	2 g
VI.	180—230°	1,3 g
VII.	230—245°	3,3 g
		51,7 g

Fraktion II (165—168°) bildet ein farbloses Öl von eigenartigem Geruch und verhält sich wie eine ungesättigte

Verbindung; Bromwasser und Permanganatlösung werden sofort entfärbt. Die Verbrennung ergab:

0,2942 g Substanz gaben
0,1760 g H_2O = 6,7 % H,
0,8736 g CO_2 = 80,97 % C,

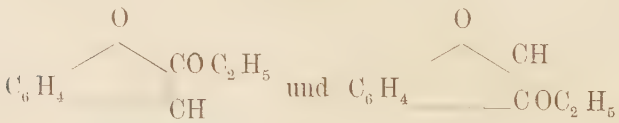
diese Zahlen stimmen auffallend für Hydrocumaron (6,7 % H, 80,0 % C), indessen liegt der Siedepunkt desselben etwa 20° höher bei 189—90°. Die Fraktionen von 165—180° werden wahrscheinlich ein Gemenge von Inden, Hydrinden und Hydrocumaron sein, da das angewandte Cumaron stets mit den beiden ersten verunreinigt war und das letztere bei der Hydrierung mit alkoholischem Kali entstehen kann. Ein genaueres Studium derselben war nicht von Interesse.

Die IV. Fraktion (171—72°) ist Cumaron; bei den verschiedenen Darstellungen konnte ich stets ein Drittel der angewandten Menge unverändert zurückerhalten. Dieses Cumaron, sowie die Fraktionen II, III und V habe ich stets von Neuem der Aufspaltung im Autoklaven unterworfen.

Die Fraktion VII. (230—45°) bildet ein gelbes, leicht bewegliches Öl von angenehmem, ätherischem Geruch. Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2902 g Substanz gaben
0,2302 g H_2O = 8,87 % H,
0,8600 g CO_2 = 80,8 % C.

Die Vermutung, dass die von K. P. Graelert aus dem Chlorcumaron gewonnenen beiden Äther



vorlagen, musste ich nunmehr fallen lassen, da sich für diese 74,1 % C und 6,2 % H berechnet. Später habe ich die zwischen 230 und 250° siedenden Anteile im Vakuum

destilliert und folgende Siedepunkte bei 20 mm Druck erhalten:

125—130°, 130—175°, 175—250°.

Den grössten Anteil bildet Fraktion I, welche ich deshalb noch mehrmals destillierte, um einen constanteren Siedepunkt zu erhalten; das für die Analysen und Reaktionen benutzte Öl sott bei 22 mm Druck von 125 bis 128°.

Die Verbrennungen ergaben Zahlen, welche auf einen Kohlenwasserstoff stimmen und zwar annähernd für das Hydrinden mit 91,5 % C und 8,5 % H, dessen Siedepunkt allerdings bedeutend niedriger, bei 177° liegt. Dass aus dem Cumaron mit 81,4 % C und 5,1 % H so kohlenstoffreiche Verbindungen entstehen, ist kaum anzunehmen; auch hier dürften diese Produkte deshalb aus den Verunreinigungen des Cumarons stammen. Denkbar wäre z. B., dass das alkoholische Kali stets vorhandenes Naphtalin zu Tetrahydronaphtalin reduziert hatte; für $C_{10}H_{12}$ berechnen sich 90,9 % C und 9,1 % H, sodass die Analysen wohl für diesen Körper sprechen, aber der Siedepunkt (205°) und die übrigen Eigenschaften waren nicht zutreffend.

Es seien hier schliesslich noch die Resultate der Verbrennungen, sowie einige angestellte Versuche mitgetheilt:

0,2156 g Substanz gaben
0,6990 g CO_2 = 88,4 % C,
0,1770 g H_2O = 9,2 % H.

0,1814 g Substanz gaben
0,5972 g CO_2 = 89,7 % C,
0,1542 g H_2O = 9,5 % H.

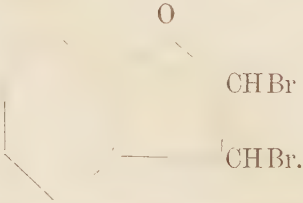
0,2028 g Substanz gaben
0,6604 g CO_2 = 88,8 % C,
0,1604 g H_2O = 8,9 % H.

0,1500 g Substanz gaben
0,4884 g CO_2 = 88,8 % C,
0,1234 g H_2O = 9,2 % H.

2 g der Fraktion I wurden mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 185° erhitzt; beim Öffnen war kaum Druck vorhanden, und erst beim Erwärmen entwich etwas Gas, welches mit grüner Flamme brannte (C_2H_5Cl). Die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde ausgeäthert, das wiedergewonnene Öl war braun und zähflüssig, reduzierte Fehling'sche Lösung etwas, verhielt sich aber indifferent gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Aus der angesäuerten Lösung konnte eine Spur eines phenolartigen Körpers erhalten werden, welcher mit Wasser angeschüttelt, auf Zusatz von $FeCl_3$ eine braune Färbung gab.

In der Fraktion VI (180—200°) wurde nun noch Hydrocumaron vermutet; um dieses zu isolieren, polymerisierte ich das vorhandene Öl mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch Hydrocumaron nicht verändert wird, verdünnte mit Wasser und übersättigte mit Natronlauge. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging etwas Öl über, welches mit Eisenchlorid und Schwefelsäure die für Hydrocumaron charakteristische Violetfärbung zeigte; für eine Analyse reichte das Material leider nicht aus.

Als ungesättigte Verbindung vermag das Cumaron 2 Atome Brom zu addieren und geht dabei in das Cumarondibromid über



Die Reaktion geht unter grosser Wärmeentwicklung vor sich, wie bereits Kraemer und Spilker[1] festgestellt haben; diese erhielten das Dibromid aus dem rohen Theeröl,

[1] B. 23, 78 (1890).

indem sie auf die Fraktion 165—175° Brom einwirken liessen, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, und für gute Kühlung durch Eis sorgten. Bei höherer Temperatur geht die Bromierung analog den bei der Darstellung von Chlorcumaron[1] gemachten Erfahrungen weiter, indem das Halogen in den Benzolkern eintritt. Das Arbeiten mit Brom hat vor dem Chlorieren den grossen Vorzug, dass man mit abgewogenen Mengen des Halogens arbeiten kann, schon hierdurch wird ein höheres Bromieren eingeschränkt, wenn auch die letzten Anteile Brom nur sehr langsam aufgenommen werden.

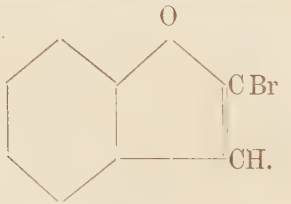
Die Darstellung des Dibromids geschah in folgender Weise: In einem Becherglase von etwa 750 ccm Inhalt wurden 55 g (1 Mol.) frisch destilliertes Cumaron mit 150 g Schwefelkohlenstoff versetzt und das Gefäss durch eine Mischung von Eis und Kochsalz (3:1) auf — 12—15° abgekühlt. Inzwischen stellte ich mir eine Lösung von 75 g Brom (2 Atome) in 150 g Schwefelkohlenstoff her, kühlte dieselbe gleichfalls in Eis ab und liess nun durch einen Tropftrichter immer einen Teil der Bromlösung langsam zu der Cumaronmischung zutropfen. Durch einen mit einer Turbine verbundenen Rührer hielt ich die Flüssigkeit in steter Bewegung und achtete darauf, dass die Temperatur nicht über —5° stieg. Die Absorption des Broms erfolgt zuerst momentan, nach etwa einer Stunde aber färbt sich die Flüssigkeit bereits rötlich und man muss nunmehr die Bromlösung sehr langsam zutropfen lassen. Die ganze Bromierung erfordert etwa 9—10 Stunden, während welcher Zeit auch die Kältemischung oft zu erneuern ist. Die braunrote Lösung, welche etwas Bromwasserstoff abspaltet und gegen Ende der Bromierung ein gelbes Krystallmehl ausscheidet, bleibt über Nacht in dem bedeckten Becherglase stehen; am anderen Tage wurden die ausgeschiedenen Krystalle ab-

[1] K. P. Grälert, Dissert., Rostock, 1901, pag. 30.

gesogen und der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Hierbei entwickelt sich leicht reichlich Bromwasserstoff, weshalb möglichst schnell gearbeitet werden muss. Es hinterbleibt ein rotbraunes Öl, welches gleich krystallinisch erstarrt, auf Thon abgepresst und so als ein schwach rosa gefärbtes Krystallpulver erhalten wird, welches ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wurde. Die Ausbeute betrug 110 g; es entspricht dieses 87 % der Theorie.

Das Cumarondibromid ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, aus Chloroform krystallisiert es beim Verdunsten in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 88°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Kraemer und Spilker[1] angegebenen überein, während Fittig und Ebert[2] nur 86° fanden. Das Präparat ist sehr unbeständig, spaltet stetig Bromwasserstoff ab und raucht infolgedessen an der Luft; hierbei färben sich die Krystalle braun bis schwarz. Es reizt die Augen zu Thränen und besitzt einen scharfen, stechenden Geruch.

Darstellung des 1-Bromcumarons.



Infolge seiner Unbeständigkeit lässt sich das Cumarondibromid nicht unzersetzt destillieren. Erwärmt man 20 g Dibromid, welches 10—15 Stunden im Exsikkator gestanden hat, im Fraktionierkolben, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche zwischen 100 und 110° eine Zersetzung erleidet. Es entweichen grosse Mengen

[1] B. 23, 78 (1890).
[2] Annal, 216, 168.

von Bromwasserstoff und durch eine weitergehende Zersetzung bildet sich etwas Wasser. Mit zunehmender Temperatur tritt starkes Stossen und Aufschäumen ein, das Thermometer steigt rasch bis 190° und es geht nun bis 230° ein hellbraunes Öl über, während im Kolben schliesslich eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt. Das aus vier Versuchen, also aus 80 g Dibromid gewonnene Öl wurde nochmals fraktioniert; es entwickelt sich noch etwas HBr, und das Destillat geht schwach gelb gefärbt über. Um es von der noch gelösten Säure zu befreien, wurde es mit konzentrierter Sodalösung erwärmt und 12 Stunden damit in Berührung gelassen, sodann nochmals erwärmt und bis zum Erkalten in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Schliesslich verdünnte ich mit wenig Wasser und trieb das Öl mit Wasserdämpfen über. Dem Destillat wurde es mit Äther entzogen, mit Chlorcalcium getrocknet und als hellgelber Ätherrückstand erhalten. Eine nun folgende fraktionierte Destillation ergab folgende Zahlen:

bis 219°	9 g	Vorlauf
220—222°	21 g	
223—225°	8 g	
225—230°	3 g	
	41 g	

Durch mehrmalige sorgfältige Fraktionierung erhielt ich schliesslich

bis 220°	2 g
221—223°	35 g
224—227°	3 g
	40 g

Die Elementaranalyse der Fraktion 221—23° ergab gut stimmende Zahlen für das Monobromcumaron.

0,2954 g Substanz gaben 0,0640 g H_2O und 0,52,38 g CO_2.

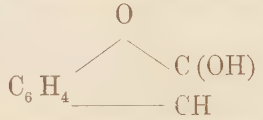
0,2540 g Substanz gaben 0,2432 g Ag Br.

Für $C_8 H_5 O Br$ berechnet 48,7 % C, 2,54 % H, 40,6 % Br,
gefunden 48,4 % C, 2,43 % H, 40,74 % Br.

Die Ausbeute an dem Öl ist sehr von der Beschaffenheit des angewandten Dibromids abhängig; im günstigsten Falle konnten 61,7 % der Theorie erzielt werden.

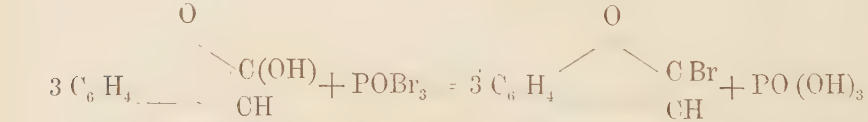
Die Synthese des 1-Bromcumarons.

Nach mehreren Versuchen ist es K. P. Grälert[1] gelungen, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Lakton der o-Oxyphenylessigsäure das 1-Chlorcumaron darzustellen, indem das Lakton nach der tautomeren Formel



reagiert. Auf gleiche Weise versuchte ich deshalb aus Phosphoroxybromid und Lakton zum analogen 1-Bromcumaron zu gelangen. Ersteres stellte ich mir nach den Angaben von Schall[2] aus PBr_5 und P_2O_5 dar; die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Umsetzung mit Lakton musste nach folgender Formel vor sich gehen.



Es ist indessen nötig, einen Überschuss an Lakton oder Phosphoroxybromid anzuwenden, welcher in diesem Falle als Verdünnungsmittel dient.

Bei dem ersten Versuch liess ich 1 Mol. $POBr_3$ (3 g) auf 1 Mol. Lakton (1,35 g) einwirken; im zugeschmolzenen Rohr wurde sehr langsam bis auf 100° erwärmt und das Rohr 3½ Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Beim

[1] Dissertat. pag. 67.

[2] Dissert. Rostock 1898.

Öffnen war kein Druck vorhanden; aus der mit Wasser versetzten und alkalisch gemachten Flüssigkeit konnte mit Wasserdampf eine Spur bromhaltiges Öl übergetrieben werden, während aus dem Kolbenrückstand Oxyphenylessigsäure wiedergewonnen wurde. Ebenso ergebnislos verliefen Versuche mit einem Überschuss an Lakton. Als ich schliesslich die Temperatur bis 145° steigerte, trat Verharzung des Rohrinhalts ein. Da wahrscheinlich die Reaktion sehr von dem im Rohr herrschenden Druck abhängig ist, so versuchte ich durch Erhitzen im offnen Rohre zum Ziele zu kommen; die Ausbeuten waren allerdings besser wie zuvor und es gelang nach 12 Versuchen soviel Öl zu sammeln, um den Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften festzustellen.

In einem Reagenzrohr mischte ich 4 g Lakton mit 3,5 g Phosphoroxybromid und verschloss dasselbe durch ein Chlorcalciumrohr; je vier so vorbereitete Röhren wurden im Ölbade sehr langsam bis auf 130° erwärmt und oftmals durchgeschüttelt. Unter Braunfärbung tritt Reaktion ein und es entwickelt sich etwas Bromwasserstoff. Nach 5 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die erhaltene braune Flüssigkeit in Wasser gegossen, um das unveränderte Oxybromid zu zerstören und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein fast farbloses Öl über, welches ausgeäthert wurde. Als genügend Material vorlag, habe ich alles Öl nochmals mit Natronlauge erwärmt und längere Zeit geschüttelt, um es ganz vom anhaftenden Lakton zu befreien, worauf es nach dem Ausäthern und Trocknen destilliert wurde. Das Bromcumaron siedet unzersetzt bei 219—22°, die Brombestimmung lieferte 39,7 % Br, während sich für C_8H_5OBr 40,6 % Br berechnen. Das Öl enthielt offenbar noch Spuren von Lakton, welche sehr schwer zu entfernen sind. Ich habe das Öl, wie oben beschrieben, nochmals mit Natronlauge behandelt; der Siedepunkt blieb aber unverändert, während die Analyse schliesslich folgende Zahlen ergab:

0,1678 g Substanz lieferten 0,1586 g Ag Br.

Für $C_8 H_5 O Br$ berechnet 40,6 % Br,

gefunden 40,25 % Br.

Säuert man die Natronlauge an und äthert aus, so hinterbleibt beim Verdunsten ein schwacher Anflug auf dem Uhrglase, welcher, in Wasser aufgenommen, mit $Fe Cl_3$ die Violettfärbung der o-Oxyphenylessigsäure giebt.

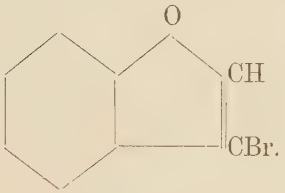
Das 1-Bromcumaron bildet ein schwach gelb gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Das spez. Gew. wurde bei 18° 1,5403 gefunden, der Brechungsindex[1] $n_{(D)}$ ist bei 22° 1,5986; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion nach der Formel

$$M \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$$

zu 43,6, während $C_6 H_5 O Br$ 42,7 verlangt. Durch konz. Schwefelsäure wird das Öl unter charakteristischer Rotfärbung polymerisiert; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung, während in der Flüssigkeit ein amorphes Pulver suspendiert bleibt. Das Öl wird beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest, selbst bei wochenlangem Stehen in Winterkälte erstarrt es niemals, auch nicht durch Impfen mit dem von Krämer und Spilker dargestellten bei 38° schmelzenden Bromcumaron. Ich habe versucht, das 1-Bromcumaron in einer Mischung aus fester Kohlensäure und Äther zum Erstarren zu bringen, aber ohne Erfolg. Das durch trockene Destillation erhaltene Bromcumaron stimmt in seinen Eigenschaften, spez. Gew. und Brechungsindex vollkommen mit dem synthetischen überein, weshalb es auch als 1-Bromcumaron angesprochen wurde; in nachstehendem habe ich noch einige Versuche angestellt und beschrieben, welche ebenfalls die 1-Stellung des Bromatoms beweisen.

[1] vergl. die Anm. auf Seite 35.

2. Bromcumaron.

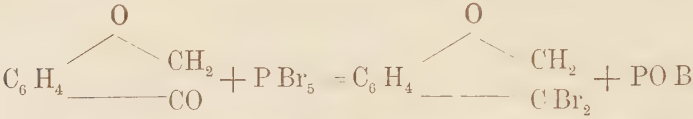


Um einerseits das Verhalten des festen Bromcumarons gegen alkoholisches Kali und Natriumäthylat zu prüfen, andererseits auch, um durch Reaktionen Beweise für die Stellung des Bromatoms im Molekül zu erbringen, habe ich mir nach den Angaben von Krämer und Spilker das 2-Bromcumaron wie folgt dargestellt.

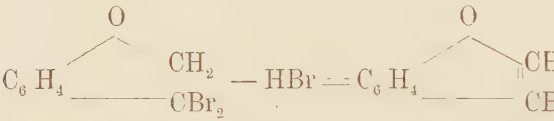
12 g gepulvertes Ätzkali wurden mit 60 g absolutem Alkohol erwärmt und zu der etwas abgekühlten Lösung 28 g Cumarondibromid in 3—4 Portionen unter Kühlung mit Wasser gegeben. Unter starker Erwärmung und Aufschäumen tritt jedesmal die Reaktion ein, wobei sich Bromkali abscheidet. Übergiesst man umgekehrt das Dibromid mit der alkoholischen Lösung des Ätzkali, so ist die Umsetzung eine äusserst heftige, die Zersetzungstemperatur des Dibromids wird dabei erreicht und dieses spaltet wie bei der trockenen Destillation HBr ab, um in 1-Bromcumaron überzugehen. Auf diese Weise erhält man dann bei der Wasserdampfdestillation ein Gemenge der beiden isomeren Bromcumarone, welches nicht mehr erstarrt.

Die alkoholische Lösung habe ich nun noch zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt, worauf das leicht flüchtige Bromcumaron aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Wasserdampf abgetrieben wurde. Das farblose Öl erstarrt bald und leicht beim Abkühlen zu einem Krystallkuchen, welcher auf Thon abgepresst wird; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 38°. Die Ausbeute beträgt 77 % der Theorie.

Wie das 1-Bromcumaron, so versuchte ich auch das 2-Bromcumaron synthetisch aus Cumaranon und $PO Br_3$ resp. $P Br_5$ darzustellen, indessen musste ich von weiteren Versuchen mit dem Oxybromid absehen, da vollständige Verschmierung eintrat. Ich liess deshalb auf Cumaranon in absolut ätherischer Lösung die berechnete Menge Phosphorpentabromid einwirken, um nach folgender Gleichung zum 2-Cumarondibromid zu gelangen.



Aus diesem musste sich durch Abspaltung von H Br das 2-Bromcumaron gewinnen lassen.



Die ätherische Flüssigkeit blieb ca. 15 Stunden sich selbst überlassen, bis nach dem Verdunsten des Äthers einer kleinen Probe mit Fehling'scher Lösung keine Cumaranonreaktion mehr eintrat; dafür machte sich aber eine starke Reduktionswirkung bemerkbar. Um das gebildete Oxybromid zu zerstören, schüttelte ich die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser und trocknete den Äther mit Chlorcalcium; beim Verdunsten blieb ein gelbes Öl zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Es reizt die Schleimhäute der Augen sehr stark und scheint ein gebromtes Keton zu sein, welches aber nicht weiter untersucht wurde.

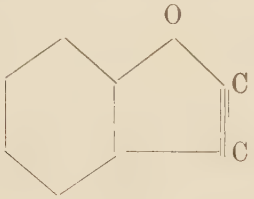
Während es erst nach vielen und mühevollen Versuchen gelang, durch Einwirkung von PCl_5 das 2-Cumarondichlorid zu erhalten, führte die Anwendung von PBr_5 nicht zu dem ersehnten Ziele.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf 1- und 2-Bromcumaron.

Während das Chlor im Chlorcumaron sehr fest gebunden ist und sogar beim Destillieren über met. Natrium nicht

herausgeht, scheint das Bromcumaron bedeutend leichter zu reagieren.

Richter versuchte zuerst, das Chlorcumaron mit alkoholischem Kali unter Druck aufzuspalten; eingehend studierte K. P. Grälert die erhaltenen Produkte, ohne dass es ihm gelang, die theoretisch denkbare Acetylenverbindung



zu fassen. Sehr wahrscheinlich ist es, dass dieser Körper unter den obwaltenden Verhältnissen im Autoklaven sofort Alkohol oder Wasser anlagert, wie dieses in der Einleitung näher ausgeführt wurde.[1]

Über das Verhalten des Bromcumarons gegenüber dem alkoholischen Kali ist bislang noch nichts bekannt; es handelte sich deshalb vorerst darum, zu prüfen, ob aus dem 1- resp. 2-Bromcumaron analoge Verbindungen wie aus dem Chlorcumaron zu erhalten waren. Ich schloss 1,5 g flüssiges Bromcumaron mit 1 g gepulvertem Ätzkali und 6 g absolutem Alkohol in ein Schiessrohr ein und erhitzte 20 Stunden auf 190—200 °. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden, auch zeigte die Flüssigkeit den von Grälert bemerkten intensiven Geruch. Es hatte sich ein weisses Krystallpulver abgeschieden, welches abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Alkohol als Bromkali erkannt wurde; es waren 0,76 g erhalten (theoret. 0,9 g). Mit Wasser verdünnt, wurde aus der milchigen Flüssigkeit durch Ausäthern eine Spur Öl isoliert, welches noch intensive Bromreaktion gab und anscheinend unverändertes Bromcumaron war. Aus der angesäuerten Flüssigkeit wurde ein braunes Öl gewonnen, welches sich bis

[1] vergl. Seite 14.

auf einen geringen Rückstand in Soda löste. Durch Ansäuern mit HCl wurde es als hellgelber Ätherrückstand erhalten, welcher bald erstarrte und alle Reaktionen der o-Oxyphenylessigsäure zeigte. Die Krystalle wurden mit Chloroform gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 144°.

Bei weiteren Versuchen wurden aus 3,5 g 1-Bromcumaron 2,5 g reine Säure (theoret. 2,7 g) und aus 1 g Bromcumanon 0,8 g rohe Säure (theoret. 0,77 g) gewonnen, während aus der alkalischen Lösung stets nur eine Spur bromhaltiges Öl ausgeäthert wurde. Es ist damit bewiesen, dass die Umsetzung des 1-Bromcumaron mit alkoholischem Kali unter Druck quantitativ zur o-Oxyphenylessigsäure führt.

Das 2-Bromcumaron wird von alkoholischem Kali nur sehr schwer angegriffen; die entstehenden alkaliumlöslichen Produkte zeigen noch starke Bromreaktion, enthalten also noch viel unverändertes Bromcumaron und weisen grosse Übereinstimmung mit den von K. P. Grälert erhaltenen Spaltungsprodukten des Chlorcumarons auf, sodass die bei der Aufspaltung desselben gemachten Erfahrungen durch die Versuche mit dem festen Bromcumaron bestätigt wurden. Allerdings sind bei Grälert die Ausbeuten an dem Teile B bedeutend grösser gewesen und betrugen 40—43% der Theorie, während ich nur maximal 27% Oxyphenylessigsäure isolieren konnte. Ich glaube dies auf den Umstand zurückführen zu müssen, dass in dem Chlorcumaron beide Isomere vorgelegen haben und die Anwesenheit des 1-Chlorcumarons das Mehr an Säure veranlasst hat.

20 g 2-Bromcumaron, 150 g absoluter Alkohol und 14 g (2½ Mol.) gepulvertes Ätzkali wurden in einem 1 Liter fassenden Autoklaven 24 Stunden auf 180—90° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck bemerkbar, der Autoklaveninhalt zeigte jenen eigentümlichen, oft erwähnten Geruch und fluorescierte grünlich. Mit der zehnfachen Menge

Wasser verdünnt, wurde mit Äther erschöpft (Ätherrückstand A = 9,8 g); darauf wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und durch Ausäthern ein braunes Öl gewonnen, welchem durch Sodalösung 9,7 g Säure (Teil B) entzogen wurden, während 1 g in Soda unlöslich war (Teil C).

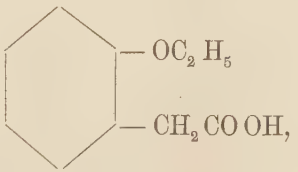
Der Teil C bildet ein braunes Öl, welches alkalische Silberlösung reduziert und mit Fehling'scher Lösung Cumaranonreaktion zeigt; die wässrige Lösung des Öls giebt mit Eisenchlorid Violetfärbung. Bei einer neuen Aufspaltung wurden aus 22 g Bromcumaron nur 0,4 g des Teils C gewonnen; ich musste deshalb infolge Mangels an Material von einer weiteren Untersuchung vorläufig absehen.

Der Teil B bildet ein braunes, dickes Öl, welches im Exsikkator bald erstarrt; durch Ausziehen mit wenig heissem Wasser und Ausäthern der wässrigen Lösung wurden 4,2 g Säure erhalten, welche, mit Chloroform gereinigt, den Schmelzpunkt 143 ° zeigte und auch durch die Violetfärbung mit Eisenchlorid als o-Oxyphenylessigsäure erkannt wurde. Unterwirft man den braunen, in H_2O nur schwer löslichen, schmierigen Rückstand der Destillation, so geht oberhalb 300 ° ein gelbes Öl über, welches sogleich erstarrt. Aus Ligroin umkrystallisiert, erhält man weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 103 °, welche sich in Sodalösung noch unter Aufbrausen lösen, mit $FeCl_3$ aber keine Färbung mehr geben. Die Analyse lieferte:

0,1428 g Substanz = 0,3482 g Cl_2, 0,0874 g H_2O.

Gefunden 66,52 % C und 6,85 % H.

Die Zahlen, sowie auch der Schmelzpunkt stimmen für die von Grälert im sodalöslichen Teile gefundene o-Äthoxyphenylessigsäure

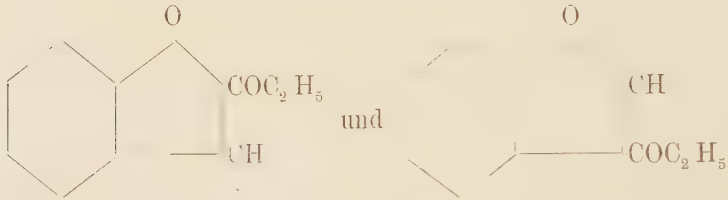


für welche sich 66,67 % C und 6,67 % H berechnen.

Der alkaliunlösliche Teil A bildet ein gelbes, leicht bewegliches Öl, welches noch unverändertes Bromcumaron enthält. Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich:

bis 218° 1 g,
I. 219—248° 1 g,
II. 249—259° 2,9 g,
III. 260—267° 1 g,

während im Kolben ein schwarzer, pechartiger Rückstand verblieb. Alle Fraktionen zeigten noch Bromreaktion, da das Bromcumaron wegen seiner leichten Flüchtigkeit trotz des sorgfältigsten Fraktionierens in alle Anteile mit übergeht; dennoch versuchte ich die Anwesenheit der von Grälert nachgewiesenen Äther

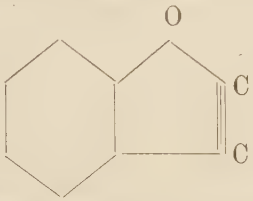


darzuthun und stellte etwas der Fraktion III neben einem Schälchen mit konz. Salzsäure unter eine Glasglocke. Als nach mehreren Tagen keine Ausscheidung von Krystallen zu bemerken war, habe ich das Öl mit Fehling'scher Lösung auf Cumaranon geprüft und eine schwache Rotfärbung erhalten. Den Rest der Fraktion habe ich mit konz. HCl im Rohr entalkylieren wollen, den Inhalt aber durch Zerspringen der Röhre verloren.

Zu den weiteren Aufspaltungen habe ich fast reines Natriumäthylat verwendet und versucht, durch längeres Kochen am Rückflusskühler das Bromcumaron in Reaktion zu bringen. Wie schon kurz erwähnt, gelang es auf diese Weise Nef[1], aus α-Chlorstyrol, sowie auch aus ω-Bromstyrol Halogenwasserstoff abzuspalten und das Phenylacetylen zu erhalten. Als Nebenprodukt wurde hierbei

[1] Annal. 308, 264.

der Phenylvinyläthyläther gefunden, welcher durch Anlagerung von Alkohol an Phenylacetylen entsteht. Es waren demnach die Bedingungen gegeben, unter denen sich aus Bromcumaron die gesuchte Acetylenverbindung



bilden konnte, zum mindesten aber musste eine Anlagerung von Alkohol zu den beiden schon erwähnten Äthern führen.

17,16 g met. Natrium werden unter Erwärmen in 90 g absolut. Alkohol gelöst, zu der heissen Flüssigkeit 10 g Bromcumaron, gelöst in 10 g absolut. Alkohol, gegeben und auf dem Sandbade 15 Stunden gekocht, sodass die Temperatur der Flüssigkeit 111—113° betrug. Nach dem Erkalten wurde die gelbe, erstarrte Masse in Wasser gelöst und mit Wasserdampf ein hellgelbes Öl abgetrieben (7,3 g). Der Destillationsrückstand wurde angesäuert und durch Ausäthern ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Öl gewonnen; die Ausbeute betrug nach dem Reinigen 2 g, die Krystalle schmolzen bei 144—45° und waren o-Oxyphenylessigsäure. Das alkaliunlösliche Öl unterwarf ich mehrmals der fraktionierten Destillation, wobei sich die Anteile um 250° anhäuften.

I. 231—236°
II. 237—247°
III. 248—254°
IV. 255—261°.

Alle Fraktionen waren noch bromhaltig; die Acetylenverbindung, deren Siedepunkt bei etwa 170° liegen konnte, konnte nicht nachgewiesen werden, dafür gelang es aber, die Anwesenheit der beiden Äther in der Fraktion III mit Sicherheit darzuthun, indem dieselben verseift und in

das Cumaranon resp. die o. Oxyphenylessigsäure übergeführt wurden.

Bringt man etwas des Öls neben rauchende Salzsäure auf ein Schälchen unter eine Glasglocke, so erhält man nach einiger Zeit mit Fehling'scher Lösung eine schöne rote Färbung, welche unzweifelhaft die Anwesenheit von Cumaranon beweist. Kocht man eine andere Probe dieses Öls mit Wasser, so tritt nach dem Erkalten auf Zusatz von $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung ein; einmal erstarrte auch das Öl in der HCl-Atmosphäre und die auf Thon abgepressten Krystalle zeigten den Smp. 46° (statt 49°), waren also das Lakton der Oxyphenylessigsäure.

Eine von Fraktion III gemachte Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,4890 g Substanz gaben 0,2278 g H_2O
und 1,1660 g CO_2,
gefunden 5,21 % H, 65,03 % C.

Eine Brombestimmung ergab 10 % Br resp. 26 % Bromcumaron. Nimmt man nun an, dass die analysierte Fraktion aus 26 % Bromcumaron und 74 % der beiden Äther besteht, so hätte für diese Mischung

67,4 % C und 5,24 % H

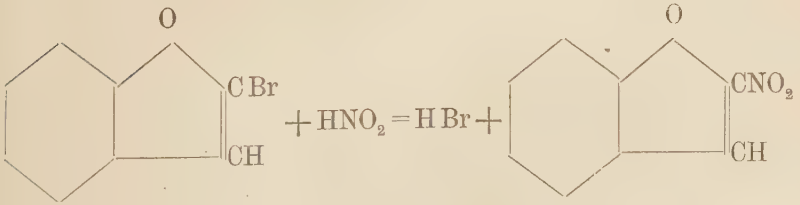
gefunden werden müssen. Diese Zahlen stimmen verhältnismässig gut mit dem gefundenen Resultate. Durch den hohen Prozentgehalt an Bromcumaron ist es auch erklärlich, dass das gebildete Cumaranon resp. Lakton nicht auskrystallisieren wollte, sodass ihr Nachweis nur durch Reaktionen möglich war. Andererseits konnten diese beiden Körper unter den obwaltenden Verhältnissen nur aus den beiden zugehörigen Äthern entstehen, sodass deren Anwesenheit hierdurch indirekt nachgewiesen wurde.

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf 1- und 2-Bromcumaron.

Gelegentlich einer Brombestimmung im Bromcumaron machte ich die Beobachtung, dass das Öl im Wägegläschen

bald nach dem Zuschmelzen der Röhre erstarrte; ich verfolgte diese Erscheinung weiter und stellte etwas flüssiges Bromcumaron auf einem Uhrglase neben etwas rauchende Salpetersäure unter eine Glasglocke. Nach kurzer Zeit färbte sich das Öl dunkelbraun und es schieden sich langsam, warzenförmig angeordnet, gelbe Krystalle aus. In ca. 30 Stunden war das Öl bis auf eine geringe Menge erstarrt. Die unter der Glasglocke sich ansammelnden Dämpfe lassen neben NO_2 den charakteristischen Geruch des Broms erkennen; durch Silbernitratlösung gesogen, trat eine starke Fällung von Bromsilber auf. Dass die salpetrige Säure das wirksame Agens ist, konnte durch einen weiteren Versuch festgestellt werden; ersetzt man die rauchende HNO_3 durch gewöhnliche konzentrierte und trägt in diese eine genügende Menge Natriumnitrit ein, sodass sich reichlich N_2O_3 resp. N_2O_4 entwickelt, so erstarrt das Bromcumaron in 20—30 Minuten zu einem harten Krystallbrei. Auf diese Weise liessen sich leicht grössere Mengen des Öls verarbeiten, indessen ist die Methode nicht rationell, da das sich reichlich entwickelnde Brom weitere Umsetzungen bedingt und somit gebromte Körper erhalten werden.

Ich habe nun eine Darstellung ausgearbeitet, nach welcher sich die krystallinische Verbindung, nämlich das Nitrocumaron, bis zu 70 % der Theorie erhalten lässt; die Reaktion lässt sich durch folgendes Formelbild wiedergeben.



$$HBr + HNO_2 = Br + NO + H_2O.$$

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die weiter unten angeführten Versuche bestätigt.

Das Bromcumaron wird in einer flachen Schale in dünner Schicht ausgebreitet und neben ein Gefäss mit konz. Salpetersäure unter eine Glasglocke gestellt; nun fügt man zu der Säure von Zeit zu Zeit Natriumnitrit in Portionen von 2—5 g, gleichzeitig ist es nötig, vor jedem neuen Zusatz des Nitrits die unter der Glasglocke befindlichen bromhaltigen Dämpfe herauszublasen, um eine Einwirkung derselben auf das gebildete Nitrocumaron zu vermeiden. Nach 5—6 Stunden ist die Nitrierung beendigt und die erstarrte Masse wird mit wenig erwärmtem Alkohol übergossen und durchgerührt, sodass das anhaftende Öl gelöst wird; dieses kann durch Verdunsten des Alkohols wiedergewonnen und von Neuem nitriert werden. Die erhaltenen gelben Krystalle habe ich zuerst wiederholt aus Methylalkohol und aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, stets aber ein mehr oder weniger gelb gefärbtes Präparat erhalten. Am besten gelingt die Reinigung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und darauf folgende einmalige Krystallisation aus Methylalkohol; zu bemerken ist noch, dass das Übertreiben des Nitrocumarons mehrere Stunden dauert, da es mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig ist.

Die Verbindung ist identisch mit dem bereits von Stoermer und Richter[1] durch direktes Nitrieren von Cumaron erhaltenen, früher als 4-Nitrocumaron bezeichneten Körper, dessen Schmelzpunkt genau übereinstimmend gefunden wurde. Auch durch einen direkten Vergleich des von Richter erhaltenen Präparates mit dem meinigen wurde die Identität erwiesen.

Das Nitrocumaron ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Alkohol oder Holzgeist erhält man kleine, farblose Nadeln, welche bei 134° schmelzen und sich am Licht gelb färben. Die Stickstoffbestimmung gab ein stimmendes Resultat.

[1] B. 30, 2094 (1897).

0,1430 g Substanz gaben 11 ccm N bei 23° und 760 mm,
für $C_8H_5O_3N$ berechnet 8,6 % N,
gefunden 8,7 % N.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Veränderung auf und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser als weisses mikrokrystallines Pulver aus; auf Thon getrocknet, zeigt dies wieder den Schmelzpunkt 134°.

Von kalter Natronlauge wird das Nitrocumaron nicht gelöst, beim Kochen verschwindet es unter starker Gelbfärbung und wird durch Säuren nicht unverändert aus dieser Lösung gefällt; die entstehenden Produkte sind in einem besonderen Abschnitt weiter beschrieben.

Auch das 2-Bromcumaron habe ich auf die gleiche Weise zu nitrieren versucht, hierbei reagiert aber das Brom nicht, sondern die Nitrogruppe tritt sehr wahrscheinlich ebenfalls an das 1-Kohlenstoffatom, sodass ein 1-Nitro-2-Bromcumaron erhalten wird.

Das in einer Reibschale zu einem feinen Pulver zerriebene 2-Bromcumaron wurde in einer flachen Krystallisierschale in dünner Schicht ausgebreitet und wie oben nitriert. Die Krystalle zerfliessen allmählich zu einem gelben Öl, welches in der NO_2 Atmosphäre nach 6—8 Stunden erstarrt. Mit etwas warmen Alkohol gewaschen, wurden die Krystalle in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und die filtrierte Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Nitro-2-Bromcumaron bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 132°; es ist in organischen Lösungsmitteln bis auf Ligroin leicht löslich. Durch Kochen mit Natronlauge wird es ähnlich dem 1-Nitrocumaron verändert.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Stoermer und Richter[1] erhaltenen Nitrobromcumaron.

0,1538 g Substanz gaben 0,1206 g Ag Br,
0,1900 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

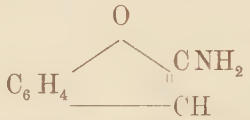
---

[1] B. 30, 2096 (1897).

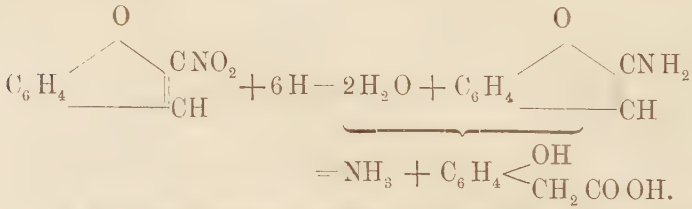
Berechnet für $C_8H_4O_3NBr$ 33,05 % Br, 5,78 % N,
gefunden 33,3 % Br, 5,85 % N.

Versuche zur Darstellung des 1-Amidocumaron.

Wie ich bereits in der Einleitung näher dargelegt habe, sind verschiedene Verbindungen bekannt geworden, die ein bequemes Ausgangsprodukt für die Darstellung des 1-Amidocumarons



zu sein schienen, die Versuche führten aber nie zu dem gewünschten Endprodukt, da dasselbe anscheinend sehr empfindlich ist und gleich weiter verändert wird. Dass sich durch Reduktion von Nitrocumaron nicht Amidocumaron gewinnen lässt, fand schon Richter,[2] obwohl es ihm bei den vielen Versuchen einmal gelang, ein krystallisiertes, basisches Produkt in minimaler Menge mit Wasserdampf überzutreiben. Da mir genügend Material zur Verfügung stand, habe ich nochmals die Reduktion mit Zinn und Salzsäure versucht, um wenigstens das Endprodukt der Reaktion, die o-Oxyphenylessigsäure, nachzuweisen.



2 g Nitrocumaron wurden in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und mit Zinn und konzentrierter Salzsäure reduziert. Die Reaktion muss durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden, schliesslich wird die gelbe Lösung

[2] Dissertat. Rostock 1898, pag. 24.

farblos, ein Zeichen, dass die Reduktion beendet ist. Nun wurde mit Wasser verdünnt, durch H_2S das Zinn gefällt, worauf das farblose Filtrat ausgeäthert wurde. Ich erhielt 1,5 g Ätherrückstand. In der sauern Lösung musste nun event. gebildetes Amidocumaron als Salz enthalten sein; es wurde deshalb mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Flüssigkeit konnte aber durch Äther nichts mehr entzogen werden. Das aus der sauren Lösung gewonnene Öl löst sich unter Aufbrausen in Soda, mit HCl angesäuert, konnten 1,4 g Öl wiedergewonnen werden, welche bald erstarrten und am Schmelzpunkt 144°, sowie der Violettfärbung mit Eisenchlorid als o-Oxyphenylessigsäure erkannt wurden.

Bei weiteren Versuchen konnte auch nur die Säure isoliert werden; die Reaktion scheint sogar quantitativ zu verlaufen, da 1,5 g Säure erhalten wurden und sich theoretisch 1,8 g berechnen. Ob sich das Amidocumaron intermediär bildet, konnte nicht festgestellt werden, da sich auch durch Variation des Prozesses kein Zwischenprodukt fassen liess. Durch diese Versuche ist aber die Konstitution des Nitrocumaron endgiltig festgestellt.

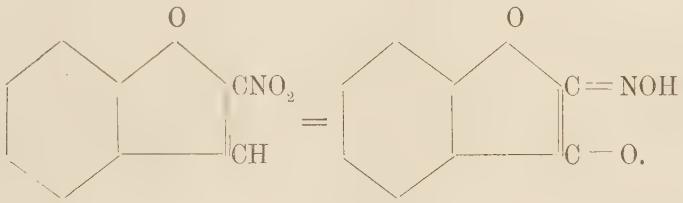
Die Umlagerung des 1-Nitrocumarons.

Gegen heisse wässrige Alkalien ist das Nitrocumaron nicht beständig; in der Kälte wird es wenig davon angegriffen, aber durch Kochen zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst, welcher durch Äther nichts entzogen wird. Auf Zusatz von Säure tritt eine Trübung auf und die Lösung giebt an Äther eine gelbe, gut krystallisierende Substanz ab, die unter Kohlensäureentwicklung von Sodalösung aufgenommen wird. Aus dieser wurden nach dem Ansäuern schwach gelb gefärbte, in Wasser schwer lösliche Krystalle erhalten, die ohne Rückstand leicht in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° sublimieren und auch an ihren Reaktionen als Salicylsäure erkannt wurden. Die Bildung dieser Säure

aus dem Nitrocumaron erscheint sehr sonderbar und es muss eine energische Reaktion stattfinden, bei der ein Kohlenstoffatom eliminiert wird. Es lag deshalb nahe, die Operation unter anderen Bedingungen auszuführen, um event. ein Zwischenprodukt zu fassen.

Zuerst habe ich nun eine verdünnte Lösung von met. Natrium in Alkohol angewendet und 0,7 g Nitrocumaron (1 Mol.) mit 0,1 g Natrium (1 Mol.), gelöst in 15 g Alkohol, $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich die Lösung dunkel rotbraun färbte. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert und ein rotbrauner, eigentümlich riechender Ätherrückstand erhalten, der nur zum Teil zu einer weichen Masse erstarrte. Beim Ansäuern der Lösung schied sich ein gelber Niederschlag aus und die Flüssigkeit roch intensiv nach Blausäure, welche durch Kupfersulfatlösung (1 : 200) und Guajaktinktur nachweisbar war. Auch salpetrige Säure entweicht und wurde durch Jodkaliumstärkepapier, sowie durch die m-Phenylendiamin-Reaktion erkannt. Durch Ausäthern gewinnt man ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver, das noch in Soda löslich ist, sich aber nur noch zum Teil sublimieren lässt; der Körper zersetzt sich dabei unter heftigem Aufschäumen und entwickelt stechend riechende Dämpfe, denen anscheinend auch Salicylaldehyd beigemengt ist, während das Sublimat Salicylsäure darstellt. Das gelbe Pulver ist in kochendem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen Nadeln, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Trotzdem die Ausbeute sehr minimal ist, habe ich mehr Nitrocumaron auf diese Weise verarbeitet und soviel Material erhalten, um eine Verbrennung machen zu können. Die Zahlen stimmen gut für das Nitrocumaron, da indessen der Schmelzpunkt bedeutend höher liegt, der Körper auch ganz andere Eigenschaften besitzt, so muss eine Umwandlung des Ausgangsmaterials stattgefunden haben.

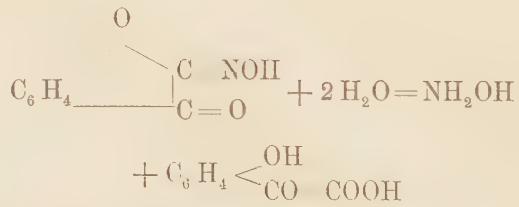
Es wurde nun vermutet, dass die Anwesenheit von Wasser und die hohe Temperatur die Bildung des Körpers beeinflussen könnte und in der That wurde bei Anwendung eines grossen Überschusses an Natrium in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nur der bei 172° schmelzende Körper erhalten, der nach seinen Reaktionen als Isonitrosocumaranon anzusprechen ist. Das Nitrocumaron erleidet unter dem Einflusse des Natriumäthylats eine Umlagerung in dem Sinne, dass ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe unter Verschiebung der Doppelbindung des 1- und 2-Kohlenstoffatoms an das 2-Kohlenstoffatom wandert, während der Wasserstoff mit der NO-Gruppe sich zur Isonitrosogruppe =NOH verbindet.



5 g Nitrocumaron wurden in der Siedhitze in 60 g absolut. Alkohol gelöst und unter stetem Schütteln wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich der grösste Teil des Körpers kleinkrystallinisch abscheidet. Nun bereitet man eine Lösung aus 5 g Natrium in 60 g absolut. Alkohol, kühlt ebenfalls ab und giebt das fein verteilte Nitrocumaron hinzu; unter schwacher Erwärmung ensteht eine klare rotgefärbte Lösung, welche 5—6 Std. sich selbst überlassen bleibt. Man verdünnt mit der 8—10fachen Menge Wasser, äthert mehrmals aus und säuert dann an, wobei eine starke Trübung entsteht; nun wird mit Äther erschöpft und als Ätherrückstand der bei 172° schmelzende Körper erhalten, welcher in heissem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, beim Erkalten in feinen, fast weissen Nadeln auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt bis 76% und lässt sich bis auf 85% steigern, indem man den Ätherrückstand der alkalischen

Lösung wiederum mit Natriumäthylat wie oben behandelt. Hierbei machte ich einmal die Beobachtung, dass die alkoholische Lösung bald zu einem Krystallmagma erstarrte. Von der Mutterlauge getrennt und auf Thon gebracht, wurde ein weisses Pulver erhalten, welches vielleicht ein Natriumsalz des Isonitrosocumaranons darstellt. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es explosionsartig und hinterlässt eine sich stark aufblähende Asche, welche mit H_2O befeuchtet, alkalisch reagiert. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; mit Salzsäure angesäuert, erhält man durch Ausäthern das freie Keton.

Das Oximidocumaranon schmilzt bei 172° unter Gasentwicklung, ist in Chloroform und Ligroin unlöslich, schwerlöslich in kaltem Wasser, sowie in Sodalösung. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung keine Färbung, auch wird Fehling'sche Lösung nicht reduziert; erst nach dem Kochen mit Salzsäure tritt schon in der Kälte starke Reduktion ein. Aus der Oximidoverbindung wird demnach, wie dies auch durch weitere Untersuchung festgestellt wurde, Hydroxylamin abgespalten unter Bildung von o-Oxybenzoylameisensäure.



Als Oxysäure konnte diese in dem Ätherrückstand der sauren Lösung durch die intensive Färbung mit $FeCl_3$ nachgewiesen werden, während die Anwesenheit von Hydroxylamin in der sauren Flüssigkeit durch die Bamberger'sche Reaktion in folgender Weise erbracht wurde. Die saure Lösung wird mit festem Natriumacetat versetzt, eine Spur Benzoylchlorid zugefügt und ca. 10 Minuten lang geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure und einer Spur $FeCl_3$ entsteht

eine prachtvolle violettrote Färbung, die durch mehr Eisenchlorid braunrot wird.

In Natronlauge ist die Substanz in der Kälte leicht löslich zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit, der durch Äther nichts entzogen wird; kocht man die Lösung kurze Zeit, so werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ausäthern weisse Krystalle erhalten, die bei 155° schmelzen und Salicylsäure sind.

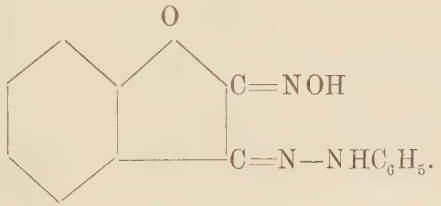
Die Verbrennung des Oximidocumaranons ergab folgende Zahlen:

0,1228 g Substanz gaben 0,2642 g CO_2
0,0342 g H_2O.

0,1752 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 15° und 764 mm.

Für $C_8H_5O_3N$ berechnet 58,9 % C, 3,06 % H, 8,6 % N,
gefunden 58,7 % C, 3,11 % H, 9,0 % N.

Die Anwesenheit der Ketongruppe wurde durch Darstellung des Phenylhydrazons erbracht.

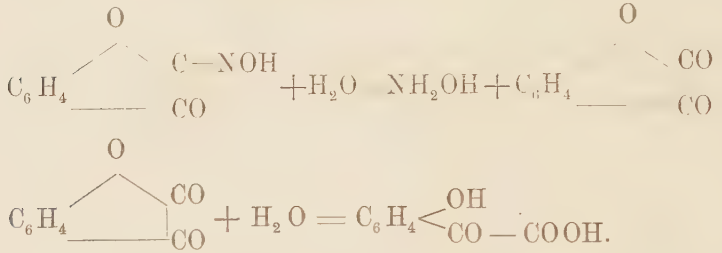


Zu einer heiss gesättigten Lösung des Isonitrosocumaranons in Wasser fügt man eine Auflösung von essigsaurem Phenylhydrazin im Überschuss, giebt etwas Essigsäure hinzu und kocht einige Minuten. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazoxim in feinen, gelben, wolligen Krystallen ab, die in Wasser unlöslich sind. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 155—56°.

0,1100 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 16° und 763 mm.

Für $C_{14}H_{11}O_2N_3$ berechnet 16,6 % N,
gefunden 16,5 % N.

Wie schon erwähnt, ist das Oximidocumaranon gegen Reagentien sehr empfindlich; durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure wird die Isonitrosogruppe als Hydroxylamin abgespalten und unter Anlagerung von Wasser entsteht die o-Oxybenzoylameisensäure.



Als Zwischenstufe ist dabei das Ketocumaranon anzunehmen, es gelang indessen nicht, dieses zu isolieren.

Zur Darstellung der Säure wurde 1 g Isonitrosocumaranon mit etwa 20 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war; mit Wasser verdünnt, wurde ein öliger Ätherrückstand erhalten, der einige Stunden in einen evakuierten Exsikkator gestellt wurde. An der Luft erstarrt das Öl dann bald, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe, zu einer harten Krystallmasse, die auf Thon abgepresst, mit wenig Ligroin gewaschen und dann umkrystallisiert wurde; die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

Die wässrige ausgeätherte Lösung musste nun das abgespaltene Hydroxylamin als salzsaures Salz enthalten; ich habe die bei mehreren Darstellungen erhaltenen Flüssigkeiten zur Trockne verdampft und den Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Identität war bereits durch die Bamberger'sche Reaktion (Bildung von Benzhydroxamsäure) bewiesen; ich habe noch das Acetoxim dargestellt, welches bei 59° (60°) schmolz. Da mir etwa 0,5 g des Salzes noch zur Verfügung stand, habe ich die Reinheit desselben durch Titration mit Jodlösung festgestellt.

Diese Methode ist von Meyeringh[1] ausgearbeitet, liefert aber stets etwas zu hohe Resultate, wie durch Vorversuche mit reinem Hydroxylaminchlorhydrat festgestellt werden konnte. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NH_2OH + 2\,J_2 = 4\,HJ + N_2O + H_2O,$$

die gebildete Jodwasserstoffsäure wird durch Zusatz von Magnesia gebunden.

1 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodlösung entspricht 0,003475 g salzsaurem Hydroxylamin.

Ich löste in 100 ccm Wasser 0,3298 g des erhaltenen Salzes; je 10 ccm dieser Lösung verbrauchten:

9,55 ccm	$^1/_{10}$ Jodlösung	= 0,03318 g	berechnet 0,03298 g.
9,60 „	$^1/_{10}$ „	= 0,03336 „	
9,55 „	$^1/_{10}$ „	= 0,03318 „	
9,50 „	$^1/_{10}$ „	= 0,03301 „	

Das Salz ist demnach reines Hydroxylaminchlorhydrat.

Die o-Oxybenzoylameisensäure ist leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; in Ligroin ist sie unlöslich. Aus einer mit Ligroin versetzten Lösung in Benzol krystallisiert sie beim Verdunsten in kleinen konzentrisch gruppierten Blättchen. Die schwach gelb gefärbten Krystalle zeigen den konstanten Schmelzpunkt 39,5° und gaben bei der Analyse gut stimmende Zahlen für die Formel $C_6H_4{<}^{OH}_{CO-COOH}$.

0,1588 g Substanz gaben 0,3353 g CO_2 und 0,0560 g H_2O,
0,1380 g Substanz gaben 0.2934 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

Für $C_8H_6O_4$ berechnet 57,8 % C, 3,6 % H,
gefunden I. 57,57 % C, 3,9 % H,
II. 58,0 % C, 3,85 % H.

Fritsch[2] hat die Säure zuerst vom Schmelzpunkt 36—41° erhalten; aus der beigefügten Analyse folgerte er,

[1] B. 10, 1940 (1877).
[2] Dissert. München 1888, pag. 11.

dass dem Körper die Konstitutionsformel $C_6H_4<^{OH}_{C(OH)_2COOH}$ zukomme. In der Einleitung habe ich näher dargelegt, dass diese Annahme nicht zutreffend ist, was auch durch meine Analysen bestätigt wird. In einer früheren Abhandlung von Baeyer und Fritsch[1] ist für die Säure der Schmelzpunkt 43—44° angegeben, ohne dass aber Analysen für die Reinheit des Präparates angeführt wurden; ich habe trotz mehrmaligen Umkrystallisierens diesen Schmelzpunkt nicht erreichen können.

Die Säure wird von Sodalösung und Natronlauge mit gelber Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder in Freiheit gesetzt. Beim längeren Kochen einer Lösung in NaOH scheint aber eine Abspaltung von CO_2 stattzufinden, denn in der nach dem Ansäuern wiedergewonnenen Säure lässt sich durch den Geruch Salicylaldehyd nachweisen.

$$C_6H_4<^{OH}_{CO\,COOH} = CO_2 + C_6H_4<^{OH}_{COH}.$$

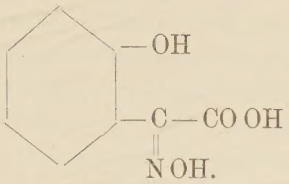
Bemerkenswerth ist auch, dass sich bei der Darstellung der Säure Spuren von Salicylaldehyd nachweisen lassen; ob dieser direkt bei der Abspaltung des Hydroxylamins aus dem Isonitrosocumaranon entsteht, oder durch eine sekundäre Reaktion, ist nicht weiter untersucht worden.

Mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol tritt leicht die Indopheninreaktion ein, doch ist die Färbung der H_2SO_4 eine rein tiefblaue und nicht, wie Fritsch angiebt, violett; Eisenchlorid erteilt der wässrigen Lösung eine violettrote Färbung.

Die Anwesenheit der CO-Gruppe wurde durch Kondensation mit Hydroxylamin dargethan.

---

[2] B. 17, 973 (1884).



Die o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure entsteht nach Fritsch[1] aus Hydroxylamin und o-Oxybenzoylameisensäure bei Gegenwart von Soda, ist aber noch nicht in die Litteratur übergegangen. Ich habe dieses Präparat nochmals dargestellt und gefunden, dass die Bildung dieser Säure leicht auch in saurer Lösung erfolgt. Ferner entsteht sie aus dem Oximidocumaranon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure; lässt man diese Lösung langsam erkalten, und äthert aus, so erhält man ein Gemisch von o-Oxybenzoylameisensäure und o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure. Es erscheint daher die Annahme gerechtfertigt, dass durch verdünnte Säure zuerst eine Abspaltung der Isonitrosogruppe stattfindet, in einer sekundären Reaktion verbindet sich dann das gebildete Hydroxylamin mit der Säure zu o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure.

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich löslich, krystallisiert aber beim Verdunsten in kleinen derben Nadeln aus, welche bei 149° unter Gasentwickelung schmelzen. Auch hier scheint Fritsch kein reines Präparat in Händen gehabt zu haben, da er den Schmelzpunkt 144° anführt, ferner giebt die wässrige Lösung der Säure mit $FeCl_3$ keine blutrote, sondern eine kermesbraune Färbung.

Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, in Sodalösung und Bicarbonat unter CO_2-Entwicklung, in Ligroin unlöslich, in Benzol schwer löslich.

0,1722 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 19° und 767 mm.

Für $C_8H_7O_4N$ berechnet 7,73 %N,
gefunden 7,6 %N.

---

[1] loc. cit.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass durch Kochen von Oximidocumaranon mit verdünnter Salzsäure ein krystallisierter Ätherrückstand erhalten wurde, aus welchem neben der bei 39,5° schmelzenden o-Oxybenzoylameisensäure noch ein gut krystallisierender Körper isoliert werden konnte. Die Krystalle schmelzen bei 95—96°, sind stickstoffhaltig und in Benzol schwer löslich.

Anhang.

Entalkylierung von Phenoläthern.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenoläther ist von Bouvault[1] zuerst studiert worden; das Veratrol wurde glatt in Guajakol übergeführt, während die Abspaltung der zweiten Methylgruppe nicht stattfinden soll. Ferner giebt Bouvault an, dass alkohol. Kali auf Anisol und Phenetol bei 170° ohne Einwirkung sein soll. Da eine Entalkylierung in alkalischer Lösung in den Fällen von Nutzen sein kann, wo der betr. Körper von konz. Salzsäure verharzt oder angegriffen wird, so habe ich, angeregt durch den Erfolg beim Cumaron, versucht, durch Erhöhung der Temperatur eine Einwirkung zu erzielen. In der That lässt sich auch aus Anisol und Phenetol durch alkoholisches Kali Phenol gewinnen, sobald man die Temperatur 15 Stunden auf 195—200° hält; es scheint indessen in der Reaktion ein Gleichgewichtszustand einzutreten, denn selbst durch 30stündiges Erhitzen liessen sich die Ausbeuten nicht vermehren.

Sorgfältig von Phenol befreites Anisol sowie auch Phenetol wurden mit der doppelten Menge alkohol. Kali

[1] Bull. de la soc. chim. [3] 19, 75.

im zugeschmolzenen Rohr 15 Std. auf 200° erhitzt. Beim Öffnen war wenig Druck vorhanden, die alkalische Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, lieferte unverändertes Anisol resp. Phenetol zurück. Aus der angesäuerten Lösung konnte durch Ausäthern Phenol isoliert werden, welches durch seinen Schmelzpunkt, seine Benzoylverbindung (Schmelzpunkt 70—71°) und durch die Violettfärbung mit $FeCl_3$ charakterisiert wurde. Beim Phenetol betrug die Ausbeute 20% des angewandten Materials, resp. 75% des in Reaktion getretenen Phenetols. Beim Anisol wurden 11,6% Ausbeute erzielt. Ein sehr empfindlicher Phenoläther, das Anethol, wurde der gleichen Reaktion unterworfen und aus der sauren Lösung das Anol in ganz guter Ausbeute erhalten. Die Krystalle zeigten im unreinen Zustande den Schmelzpunkt 81° (statt 93°) und veränderten sich an der Luft und im Exsikkator äusserst schnell, eine Eigenschaft, welche bereits von Ladenburg[1] bei der Darstellung des Anols bemerkt war.

[1] Annal. Spl. VIII 88 (1872).

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Stoermer für ihren stets bereitwilligst erteilten Rat auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.